

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-028772

(43)Date of publication of application : 31.01.1992

(51)Int.Cl. C09D 4/02
C08F299/00
C08G 59/20
C09D 4/02
H01B 3/44
H01B 7/02
H01B 13/16
// C07C 69/653
C07C255/23
C07C311/09

(21)Application number : 02-334429

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 30.11.1990

(72)Inventor : HASHIMOTO YUTAKA
SHIRAGA JUN
KAMEI MASAYUKI

(30)Priority

Priority number : 01312403
02110177Priority date : 01.12.1989
27.04.1990Priority country : JP
JP

(54) CURABLE INSULATING MATERIAL, ELECTRIC WIRE INSULATED THEREWITH AND PRODUCTION OF ELECTRIC WIRE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject material, containing a polyfluoroalkyl group- containing mono-unsaturated ethylenic monomer or a polyfluoroalkyl group- containing monoepoxy monomer and capable of imparting excellent insulating properties to electric wires by covering thereof.

CONSTITUTION: The objective curable insulating material containing (A) a polyfluoroalkyl group-containing mono- α , β -unsaturated ethylenic monomer or (B) a polyfluoroalkyl group-containing monoepoxy monomer. Furthermore, a polyfluoroalkyl group- or polyfluoroalkylene group-containing polymer is further preferably contained in the aforementioned material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-28772

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)1月31日

C 09 D 4/02
C 08 F 299/00
C 08 G 59/20

PDR
MRR
NHR

7242-4J
6917-4J
8416-4J※

審査請求 未請求 請求項の数 12 (全36頁)

⑮ 発明の名称 硬化性絶縁性材料、それで被覆された電線及び電線の製造方法

⑯ 特 願 平2-334429

⑰ 出 願 平2(1990)11月30日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)12月1日⑲ 日本(JP)⑳ 特願 平1-312403

㉑ 平2(1990)4月27日㉒ 日本(JP)㉓ 特願 平2-110177

㉔ 発 明 者 橋 本 豊 大阪府堺市桃山台4丁目21番4-208
㉕ 発 明 者 白 髪 潤 大阪府泉南郡熊取町小垣内218-697
㉖ 発 明 者 亀 井 政 之 大阪府堺市新金岡町3-4-1-201
㉗ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
株式会社
㉘ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

硬化性絶縁性材料、それで被覆された電線
及び電線の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. ポリフロロアルキル基含有モノ α 、 β -不飽和エチレン性単量体又はポリフロロアルキル基含有モノエポキシ単量体を含有してなる硬化性絶縁性材料。

2. ポリフロロアルキル基又はポリフロロアルキレン基含有重合体を更に含有する請求項1記載の硬化性絶縁性材料。

3. ポリフロロアルキル基含有モノ α 、 β -不飽和エチレン性単量体とポリ α 、 β -不飽和エチレン性単量体とからなる硬化性絶縁性材料。

4. ポリ α 、 β -不飽和エチレン性単量体が、ポリフロロアルキル基又はポリフロロアルキレン基含有ポリ α 、 β -不飽和エチレン性単量体である請求項3記載の硬化性絶縁性材料。

5. ポリフロロアルキル基又はポリフロロアル

キレン基含有モノ α 、 β -不飽和エチレン性単量体の重合体を更に含有する請求項3又は4記載の硬化性絶縁性材料。

6. ポリフロロアルキル基又はポリフロロアルキレン基含有モノ α 、 β -不飽和エチレン性単量体の重合体が、対応する単量体の重合体である請求項5記載の硬化性絶縁性材料。

7. ポリフロロアルキル基含有モノエポキシ単量体とポリエポキシ単量体とからなる硬化性絶縁性材料。

8. ポリエポキシ単量体が、ポリフロロアルキル基又はポリフロロアルキレン基含有ポリエポキシ単量体である請求項7記載の硬化性絶縁性材料。

9. ポリフロロアルキル基又はポリフロロアルキレン基含有モノエポキシ単量体の重合体を更に含有する請求項7又は8記載の硬化性絶縁性材料。

10. ポリフロロアルキル基又はポリフロロアルキレン基含有モノエポキシ単量体の重合体が、対応するモノマーの重合体である請求項9記載の硬化性絶縁性材料。

11. 請求項1の硬化性絶縁性材料の硬化物で被覆されてなる絶縁被覆電線。

12. 請求項1記載の硬化性絶縁性材料を電線導体に塗布した後、活性エネルギー線を照射して該材料を硬化させることを特徴とする絶縁被覆電線の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は硬化性絶縁性材料、それで被覆された電線及び電線の製造方法に関する。

<従来の技術>

特開平1-249744号公報、ヨーロッパ公開309783号公報およびヨーロッパ公開322624号公報には、フッ素原子を含有するポリ(メタ)アクリレート単量体からなる硬化性絶縁性材料がいずれも記載されている。

<発明が解決しようとする課題>

しかしながら、上記公報に記載された硬化性絶縁性材料の硬化物で被覆された電線は、その絶縁性能が不十分であった。

ポリフロロアルキル基含有モノエポキシ単量体とは、重合性エポキシ基を1つ有し、ポリフロロアルキル基を少なくとも1つ有する単量体をいう。

これらの重合性単量体は、熱硬化性のものと活性エネルギー線硬化性のものを併せたものを指称する。

本発明に係る絶縁性材料全重量中に含まれるフッ素原子の含有量は、その絶縁性能の点より、通常3重量%以上であり、10重量%以上が好ましい。

本発明に係る絶縁性材料中に必須成分として含まれる、ポリフロロアルキル基含有モノ α 、 β -不飽和エチレン性単量体はラジカル重合機構で、ポリフロロアルキル基含有モノエポキシ単量体は、カチオン重合機構で硬化が進行するものであり、ラジカル重合機構とカチオン重合機構の併用系であってもよい。

次にラジカル重合系とカチオン重合系とを順に説明する。

ラジカル重合系の場合、本発明に係る絶縁性材

<課題を解決するための手段>

本発明者等は、上記実状に鑑みて鋭意検討したところ上記した様な従来の硬化性絶縁性材料に更にポリフロロアルキル基含有モノ(メタ)アクリレートモノマー又はポリフロロアルキル基含有モノエポキシモノマーを加えた硬化性絶縁性材料で被覆された電線が著しく絶縁性能に優れることを見出し本発明を完成するに至った。

即ち本発明はポリフロロアルキル基含有モノ α 、 β -不飽和エチレン性単量体又はポリフロロアルキル基含有モノエポキシ単量体を含有してなる硬化性絶縁性材料、該硬化性絶縁性材料の硬化物で被覆されてなる絶縁被覆電線及び該硬化性絶縁性材料を電線導体に塗布した後、活性エネルギー線を照射して該材料を硬化させることを特徴とする絶縁被覆電線の製造方法を提供するものである。

本発明においてポリフロロアルキル基含有モノ α 、 β -不飽和エチレン性単量体とは、重合性 α 、 β -不飽和エチレン性基を1つ有し、ポリフロロアルキル基を少なくとも1つ有する単量体を言い、

料は、上記ポリフロロアルキル基含有モノ α 、 β -不飽和エチレン性単量体から主として構成され、必要に応じてポリフロロアルキル基を含有しないモノ α 、 β -不飽和エチレン性単量体やポリ α 、 β -不飽和エチレン性単量体を使用される。

ラジカル重合系の場合、ポリフロロアルキル基含有モノ α 、 β -不飽和エチレン性単量体、ポリフロロアルキル基を含有しないモノ α 、 β -不飽和エチレン性単量体及びポリ α 、 β -不飽和エチレン性単量体の重合性基は α 、 β -不飽和エチレン性基であれば特に限定されないが、重合硬化性の観点からメタアクリロイル基、アクリロイル基、ハロアクリロイル基又はシアノアクリロイル基を含有する重合性単量体、または α 、 β -不飽和エチレン性基含有ジカルボン酸エステルが好ましい。

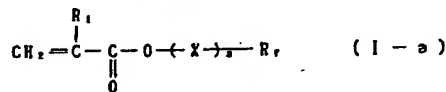
以下、特に断わりのない限り、メタアクリロイル基、アクリロイル基、ハロアクリロイル基およびシアノアクリロイル基を総称して「アクリロイル基」、メタアクリロイル基、アクリロイル基、ハロアクリロイル基又はシアノアクリロイル基を

含有する重合性単量体を総称して、「アクリロイル基を含有する重合性単量体」、メタアクリレート、アクリレート、ハロアクリレートおよびシアノアクリレートを総称して「アクリレート」という。

例示化合物中の「(メタ)アクリレート」は、メタアクリレート、アクリレート、~~ハロアクリレート~~、シアノアクリレートの全てを凌駕するものとする。

ポリフロロアルキル基含有モノ α 、 β -不飽和単量体としては、例えば分子中にポリフロロアルキル基を含み、かつアクリロイル基を一つ含有する重合性単量体(以後含フッ素モノアクリレートと称する)(1-a)が挙げられる。

含フッ素モノアクリレート(1-a)としては、例えば炭素数が1~20のパーフロロアルキル基または部分フッ素化脂肪族基が、2価の連結基でアクリロイル基と結合されたものであり、一般式



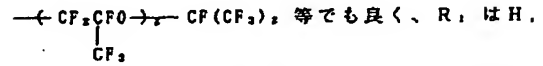
$\text{CH}_2=\text{C}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$... の如き分子中にバ

ーフロロアルキル基を複数個有する化合物(式中、 n は1~14の整数である。)である。

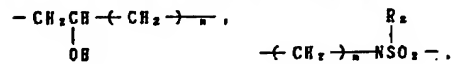
これらの具体例として以下の如きものが挙げられる。

- 1-a-1: $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$
 " a-2: $\text{CH}_2=\text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$
 " a-3: $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_{12}\text{F}_{25}$
 " a-4: $\text{CH}_2=\text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_{12}\text{F}_{25}$
 " a-5: $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{F}_{21}$
 " a-6: $\text{CH}_2=\text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{F}_{21}$
 " a-7: $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$
 " a-8: $\text{CH}_2=\text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$
 " a-9: $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$

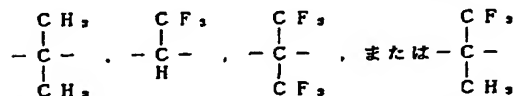
(式中、 R_1 は炭素数1~20のパーフロロアルキル基もしくは部分フッ素化脂肪族基であり、また主鎖中に酸素原子が介入したもの、例えば



CH_3 、 C_2H_5 、 F または CN であり、 X は2価の連結基で、具体的には $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、



$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NCO}-$ (但し、 n は1~10の整数であり、 R_2 はHまたは炭素数1~6のアルキル基である。)、 $-\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}-$ 、 CH_3 、 CH_2CH_3 、



等であり、 a は0又は1である。)にて表わされる化合物や、

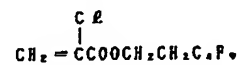
1-a-10:



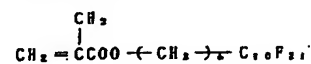
" a-11:



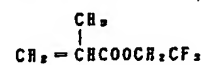
" a-12:



" a-13:



" a-14:



" a-15:



" a-16:



" a-17:



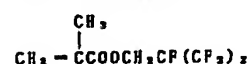
" a-18:

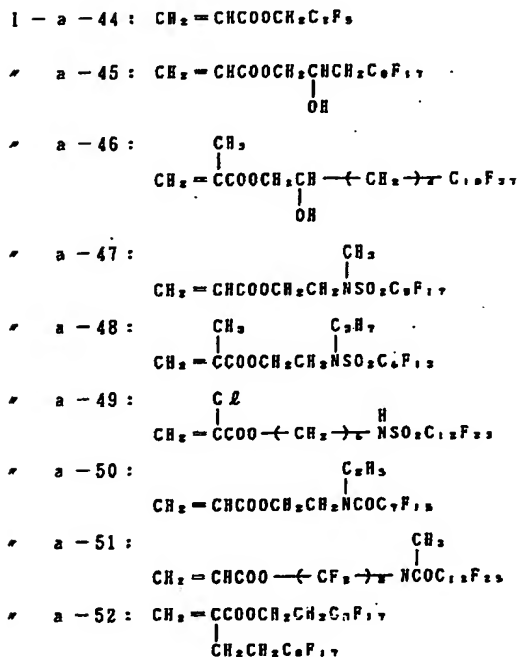
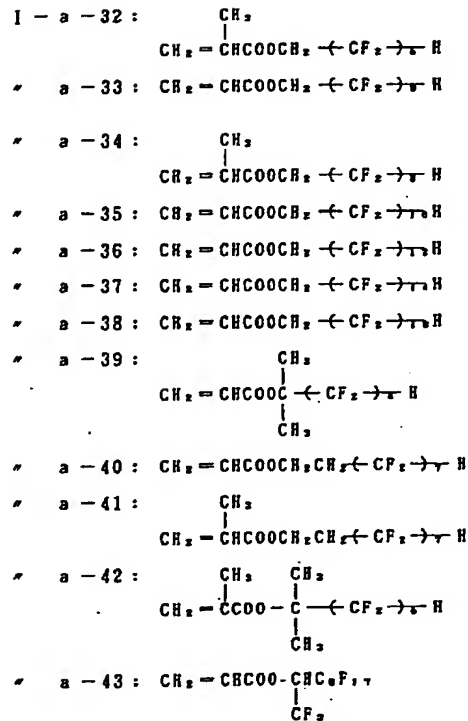
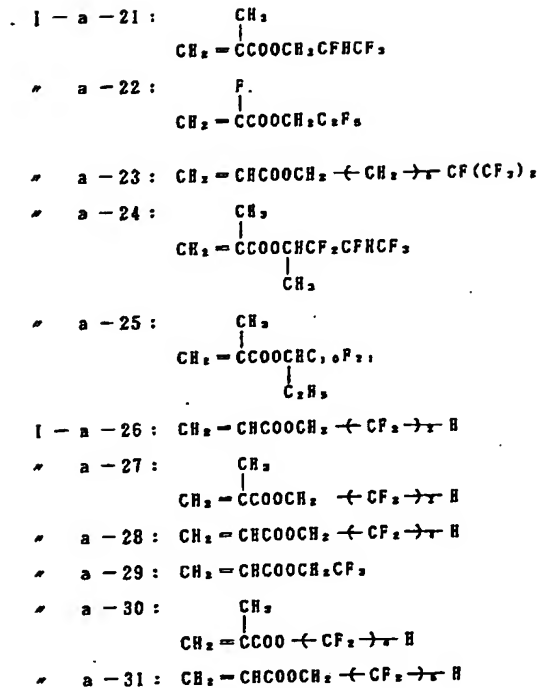


" a-19:



" a-20:





含フッ素モノアクリレート (I - a) は、構造

が異なる2種類以上の化合物の混合物であっても良い。尚、本発明が上記の具体例によって何ら限定されるものでないことは勿論であり、後述する如き、ポリフロロアルキル基を含有する α 、 β -不飽和エチレン性ジカルボン酸エステルも使用できる。

上記ポリフロロアルキル基含有モノ α 、 β -不飽和エチレン性単量体に併用できる重合性単量体としては、例えばポリ α 、 β -不飽和エチレン性単量体が挙げられる。

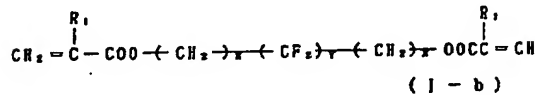
本発明においてポリ α 、 β -不飽和エチレン性単量体とは、重合性 α 、 β -不飽和エチレン性基を少なくとも2つ含有する単量体をいう。

ポリ α 、 β -不飽和エチレン性単量体は、ポリフロロアルキル基又はポリフロロアルキレン基含有ポリ α 、 β -不飽和エチレン性単量体と、ポリフロロアルキル基又はポリフロロアルキレン基を含有しないポリ α 、 β -不飽和エチレン性単量体とに大別できる。

このうち、ポリフロロアルキル基又はポリフロ

ロアルキレン基含有ポリ α 、 β -不飽和エチレン性単量体としては、例えばポリフロロアルキル基又はポリフロロアルキレン基を含み、かつアクリロイル基を少なくとも2つ含有する重合性単量体(以後、含フッ素多官能アクリレートと称する)(1-b)が挙げられる。

含フッ素多官能アクリレート(1-b)としては、一般式

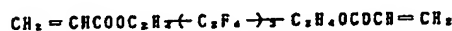


(式中、Xは1~2、Yは4~12の整数を表わし、 R_1 は前記と同じである。)にて表わされる化合物が挙げられる。これらの具体的な化合物としては以下の如きものが例示される。

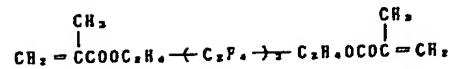
1-b-1



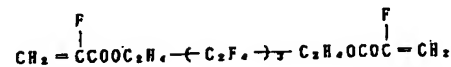
1-b-2



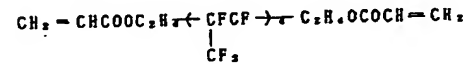
1-b-3



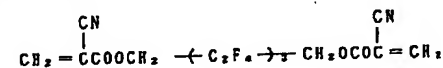
1-b-4



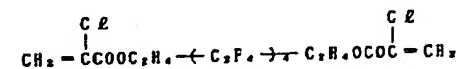
1-b-5



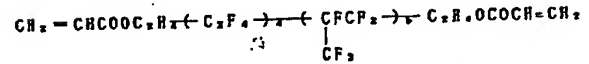
1-b-6



1-b-7

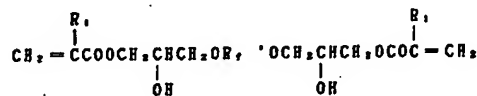


1-b-8

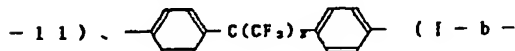
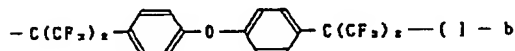
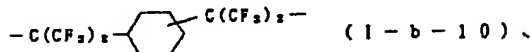


(a, bは1~4)

その他の含フッ素多官能アクリレートとしては、一般式



(式中、 R_1 は前記と同じであり、 R_2 は
 $-(\text{CH}_2)_X-(\text{CF}_2)_Y-(\text{CH}_2)_X-$ (但し、X、Yは前記と同じである。)(1-b-9)、



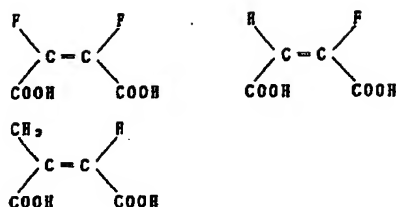
である)にて表わされる化合物、特開平1-249744号公報、ヨーロッパ公開第

309783号公報、同第322624号公報に記載されているものが挙げられる。

含フッ素多官能アクリレート(1-b)は、含フッ素モノアクリレートと共に、絶縁性能を発現し、また難燃性を付与する上で重要であるが、さらに実用に供しうる程度の機械的強度を発現する上でも重要である。尚、本発明が上記具体例によつて何ら限定されるものでないことは勿論である。

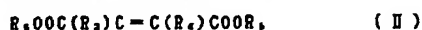
α 、 β -不飽和エチレン性ジカルボン酸又はそのエステルは、ポリフロロアルキル基を含有するものとポリフロロアルキル基を含有しないものに大別でき、ポリフロロアルキル基を含有する α 、 β -不飽和エチレン性ジカルボン酸又はそのエステルは、本発明の絶縁性材料の必須成分であるポリフロロアルキル基含有モノ α 、 β -不飽和エチレン性単量体である。

α 、 β -不飽和エチレン性ジカルボン酸として、ポリフロロアルキル基を含有しないものとしては、例えば



が挙げられる。

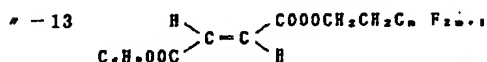
α 、 β -不飽和エチレン性ジカルボン酸エステルとしては、例えば一般式



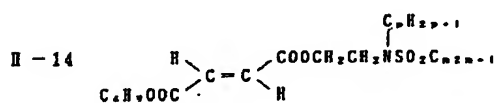
(式中、 R_1 および R_4 は H 、 F 、 C_2H_5 、 CN または C_6H_5 であり、 R_2 と R_3 は同一でも異なっても良く、 R_2 、 R_3 は H または炭素数が 1 ~ 20 のアルキル基もしくはフッ素化アルキル基を含有する基であり、 R_2 と R_3 は同一でも異なっても良いが、どちらか一方が H のときは他方は H 以外の基である。) にて表わされる化合物であり、具体的な化合物としては、ポリフロアルキル基を含有するもの、含有しないものを併せ

て以下の如きものが挙げられる。

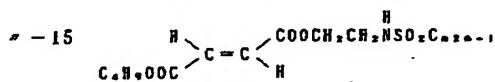
- II-1 フマル酸ジエチルエステル
- II-2 フマル酸ジ-n-ブチルエステル
- II-3 フマル酸ジ-isobutylエステル
- II-4 フマル酸ジ-t-ブチルエステル
- II-5 フマル酸ジプロピルエステル
- II-6 フマル酸パー-2-エチルヘキシルエステル
- II-7 フマル酸ジヘキシルエステル
- II-8 フマル酸エチルブチルエステル
- II-9 マレイン酸ジブチルエステル
- II-10 マレイン酸ジオレイルエステル
- II-11 フマル酸n-ブチル、t-ブチルエステル
- II-12 フマル酸エチル、isobutylエステル



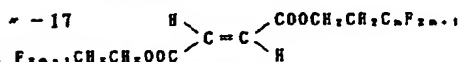
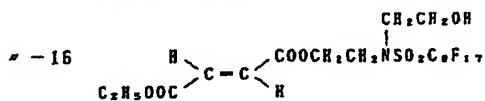
(m は 1 ~ 18 の整数)



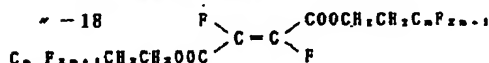
(p は 1 ~ 20 の整数、 m は前記と同義)



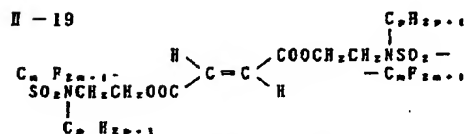
(m は前記と同義)



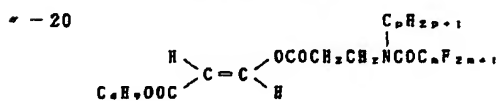
(m は前記と同義)



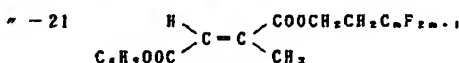
(m は前記と同義)



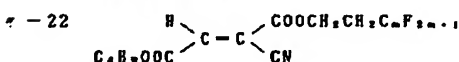
(p および m は前記と同義)



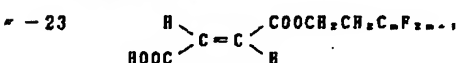
(p および m は前記と同義)



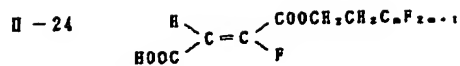
(m は前記と同義)



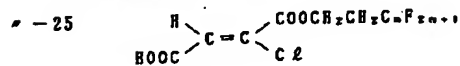
(m は前記と同義)



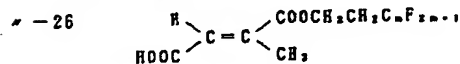
(m は前記と同義)



(m は前記と同義)



(m は前記と同義)

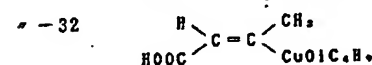
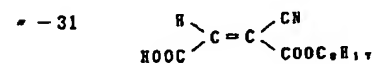
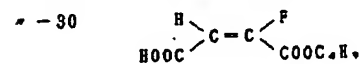


(m は前記と同義)

II-27 フマル酸モノ-n-ブチルエステル

II-28 フマル酸モノ-n-エチルヘキシル
エステル

II-29 マレイン酸モノオレイルエステル



ト、i-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、そしてイソステアリル(メタ)アクリレート等の脂肪族基エステル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、γ-メタクロキシプロピルトリメトキシシラン、2-メトキシエチル(メタ)アクリ

α, β-不飽和エチレン性ジカルボン酸又はそのエステル(II)は、本発明に係る絶縁性材料を硬化して得た絶縁体の機械的強度及び特に可視性を発現する上で重要である。

本発明に係る絶縁性材料の重合性成分として、上記各単量体群以外にポリフロロアルキル基を含有しないモノアクリレート及びポリフロロアルキル基を含有しない多官能アクリレートが好適に使用される。

ポリフロロアルキル基を含有しないモノアクリレートとしては、例えば一般式

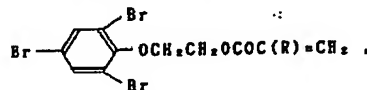


(式中、RはH、F、Cl、CNまたはCH₃であり、R'は炭素数が1~20の基である。)で表わされる化合物であり、これらの具体例として、以下の如き化合物が挙げられる。

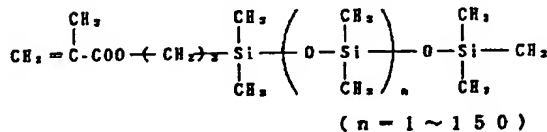
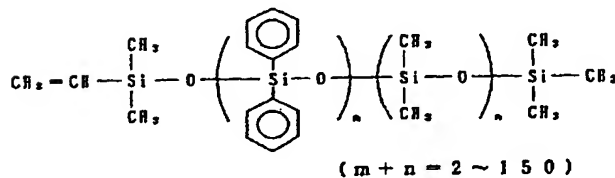
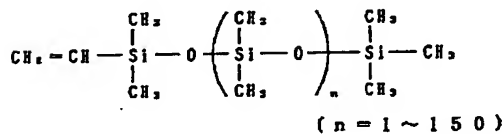
メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレー

レート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、アロニックスM-5700〔東亜合成化学(株)製〕、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシプロピレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、そしてAR-260、MR-260、AR-200、AR-204、AR-208、MR-200、MR-204、MR-208〔以上、大八化学(株)製〕の如きリン酸エステル基含有(メタ)アクリレート、さらにビスコート2000、ビスコート2308〔以上、大阪有機(株)製〕、ポリブタジエン(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチ

レングリコール-ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール-ポリブチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリスチリルエチル(メタ)アクリレート、そしてライトエステルHOA-MS、ライトエステルHOMS〔共栄油脂(株)製〕、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、メトキシ化シクロデカトリエン(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、そして日立化成(株)製のFA-512A、FA-512M、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、

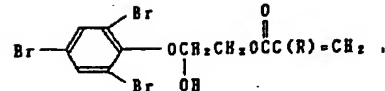


(Rは、H、CH₃、C₂、FまたはCNである。)



等のシリコン鎖含有ビニル化合物も挙げられる。尚、本発明が上記具体例によって何ら限定されるものではないことは勿論である。

本発明に係るポリフロアルキル基を含有しない多官能アクリレート(IV)とは当業界で通常、



(Rは、H、CH₃、C₂、FまたはCNである。)等が挙げられる。

ポリフロアルキル基を含有しないモノアクリレートは、通常硬化性樹脂を扱う業界では、希釈モノマーと称して使用され、本発明に係る絶縁性材料においても粘度調整用として使用されると共に、硬化して得られた絶縁性材料の硬化物力学的強度や可視性の調整用として重要である。

本発明に係る希釈モノマーとしては、上記の非フッ素系モノアクリレート以外に、スチレン、γ-メトキシスチレン、ジメチルビニルメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、アクリル酸、メタクリル酸、そして

多官能アクリレート又は特殊アクリレートと称されるものと、プレポリマー、ベースレジン、オリゴマー、又はアクリルオリゴマーと称されるものを含み、具体的には次の様なものが例示される。

(i) 多価アルコールに(メタ)アクリル酸が2個以上結合した多価(メタ)アクリレート。

(ii) 多価アルコールと多塩基酸の反応より得られるポリエステルポリオールは(メタ)アクリル酸が2個以上結合したポリエステルアクリレート。

上記(i)、(ii)中の多価アルコールとしては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等である。又多塩基酸としては、フタル酸、アジピン酸、マレイン酸、トリメリット酸、イタコン酸、コハク酸、テレフタル酸、アルケニルコハク酸等が挙げられる。

(iii) エポキシ樹脂のエポキシ基を(メタ)アク

リル酸でエステル化し官能基として(メタ)アクリロイル基としたエポキシ変性(メタ)アクリレート。

エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA-エピクロヒドリン型、フェノールノボラック-エピクロヒドリン型、多価アルコールエピクロヒドリン型脂環式樹脂等が挙げられる。

(iv) 多価イソシアナート化合物に、ヒドロキシ基含有(メタ)アクリレートを反応させて得られるポリウレタンアクリレート。

多価イソシアナート化合物としては、分子中央部がポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタン等の構造を有し、両端にイソシアナート基を含有したもの等が挙げられる。

(v) その他として、ポリエーテル(メタ)アクリレート、メラミン(メタ)アクリレート、アルキド(メタ)アクリレート、イソシアヌレート(メタ)アクリレート、シリコン(メタ)アクリレート等がある。

これらのより具体的な化合物の例として、以下

の如きものが挙げられる。

- IV-1 エチレングリコールジ(メタ)アクリレート
 IV-2 ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート
 IV-3 トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート
 IV-4 ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(数平均分子量150~1000)
 IV-5 プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート
 IV-6 ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート
 IV-7 トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート
 IV-8 ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート(数平均分子量200~1000)
 IV-9 ネオペンチルグリコールジ(メタ)ア

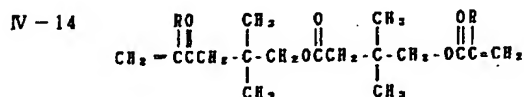
クリレート

IV-10 1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート

IV-11 1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート

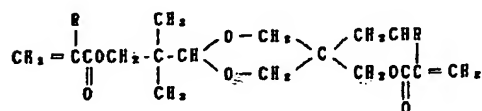
IV-12 1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート

IV-13 ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート



(但し、RはH又はCH₃。)

IV-15



(但し、RはH又はCH₃。)

IV-16 ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート

IV-17 トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート

IV-18 ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート

IV-19 ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート

IV-20 ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート

IV-21 トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート

IV-22 ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート

さらに上記以外の具体例としては、ネオマー

MA-305 (IV-23)、ネオマーBA-60

(IV-24)、ネオマーTA-505 (IV-25)、

ネオマーTA-401 (IV-26)、ネオマー

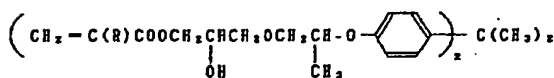
PHA405X (IV-27)、ネオマーTA705X

(IV-28)、ネオマーEA400X (IV-29)。

ネオマーEE401X (IV-30), ネオマーEP405X (IV-31), ネオマーHB601X (IV-32), ネオマーHB605X (IV-33) (以上三洋化成(株)製), KAYARAD RY-220 (IV-34), HX-620 (IV-35), D-310 (IV-36), D-320 (IV-37), D-330 (IV-38), DPHA (IV-39), DPCA-20 (IV-40), DPCA-30 (IV-41), DPCA-60 (IV-42), DPCA-120 (IV-43) (以上日本化薬(株)製),

IV-44 日立化成(株)製品FA-713A

IV-45



(但し、RはH又はCH₃である。)

7

IV-49 1,3-ビス(3'-アクリルオキシエトキシ-2'-ヒドロキシプロピル)
5,5-ジメチルヒダントイン

IV-50



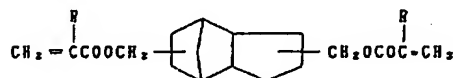
(但し、RはH又はCH₃である。)

IV-51



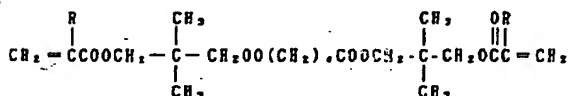
(但し、RはH又はCH₃である。)

IV-52



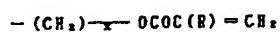
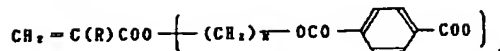
(但し、RはH又はCH₃である。)

IV-53



(但し、RはH又はCH₃である。)

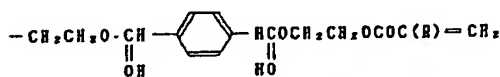
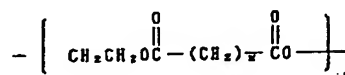
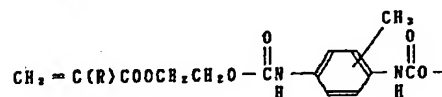
IV-46



(n, xは1~10の整数)

(但し、RはH又はCH₃である。)

IV-47

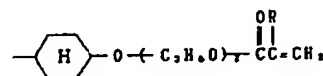
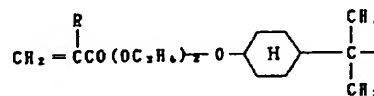


(n, xは1~10の整数)

(但し、RはH又はCH₃である。)

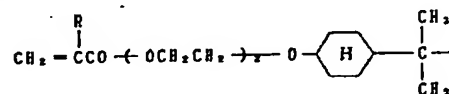
IV-48 ポリエチレングリコール400ジ(メタ)アクリレート

IV-54



(但し、RはH又はCH₃である。)

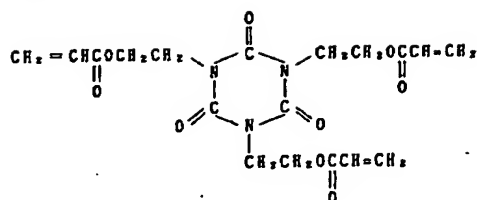
IV-55



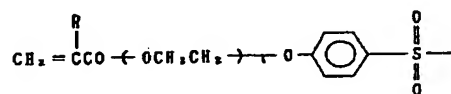
(但し、RはH又はCH₃である。)

7

N - 56



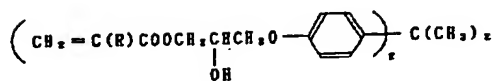
IV - 57



($l + m = 4$)

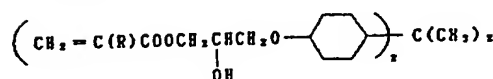
(但し、RはH又はCH₃である。)

N - 58



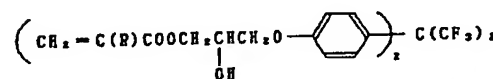
(但し、RはH又はCH₃である。)

N - 59



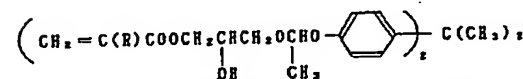
(但し、RはH又はCH₃である。)

N - 60



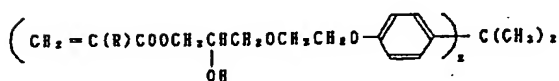
(但し、RはH又はCH₃である。)

IV - 61



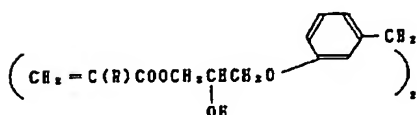
(但し、RはH又はCH₃である。)

N - 62



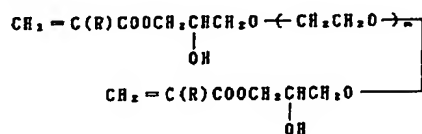
(但し、RはH又はCH₃である。)

N - 63



(但し、RはH又はCH、である。)

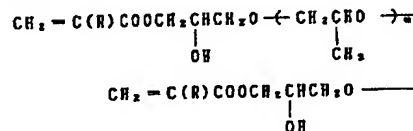
IV - 64



(m は $1 \sim 10$ の整数)

(但し、RはH又はCH₃である。)

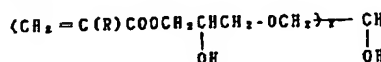
IV - 65



(m は 1 ~ 10 の整数)

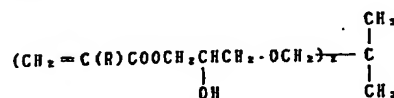
(但し、RはH又はCH₃である。)

IV - 66



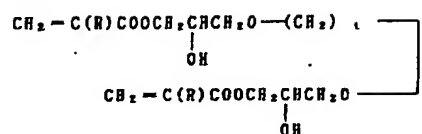
(但し、RはH又はCH₃である。)

IV - 67



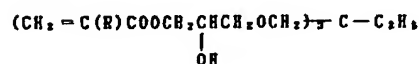
(但し、RはH又はCH₃である。)

IV-68



(l は 2 ~ 9 の整数)
(但し、 R は H 又は CH_3 である。)

IV-69



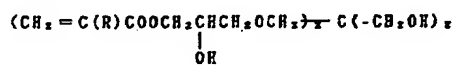
(但し、 R は H 又は CH_3 である。)

IV-70



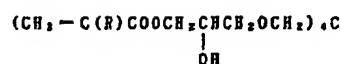
(但し、 R は H 又は CH_3 である。)

IV-71



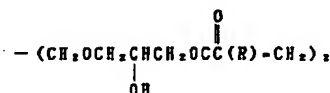
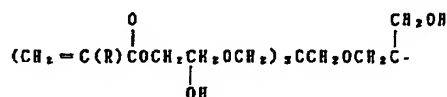
(但し、 R は H 又は CH_3 である。)

IV-72



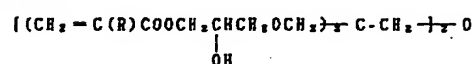
(但し、 R は H 又は CH_3 である。)

IV-73



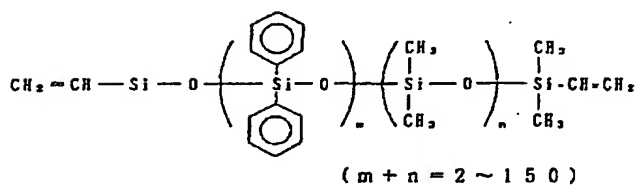
(但し、 R は H 又は CH_3 である。)

IV-74

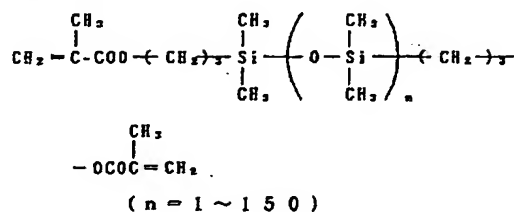


(但し、 R は H 又は CH_3 である。)

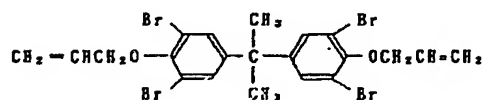
IV-75



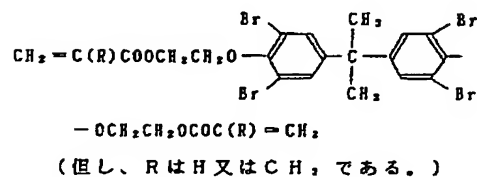
IV-76



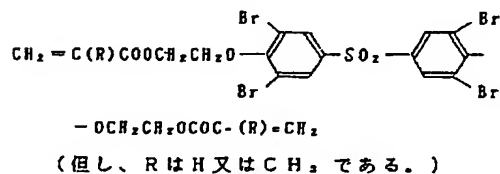
IV-77



IV-78



IV-79



多官能アクリレートは、本発明に係る絶縁性材料の硬化性、可撓性、力学的強度等を付与する上で重要である。

本発明のラジカル重合系の絶縁性材料は、必須成分として、ポリフロロアルキル基含有モノ α 、 β -不飽和エチレン性単量体を含有していることが絶縁性能の上で極めて重要である。

本発明のラジカル重合系の絶縁性材料は、例えばポリフロロアルキル基含有モノ α 、 β -不飽和エチレン性単量体とポリ α 、 β -不飽和エチレン性単量体から構成されるが、絶縁性能の絶対値を考えれば、ポリフロロアルキル基含有モノ α 、 β -不飽和エチレン性単量体とポリフロロアルキル基含有ポリ α 、 β -不飽和エチレン性単量体を必須成分として構成されていることが好ましい。

本発明に係るラジカル重合系の絶縁性材料中の、ポリフロロアルキル基を含有するモノアクリレート(I-a)、ポリフロロアルキル基を含有する多官能アクリレート(I-b)、 α 、 β -不飽和エチレン性ジカルボン酸又はそのエステル(II)、ポリフロロアルキル基を含有しないモノアクリレート(III)、そしてポリフロロアルキル基を含有しない多官能アクリレート(IV)の組成割合は、硬化後の力学的物性等に合わせて任意に選択できるが、硬化性、硬化後の絶縁体の可撓性そして本発明に係る絶縁性能等を考慮すれば、重量比で、 $(I-a) + (I-b) + (II) : (III) + (IV)$

$$= 3 : 100 \sim 100 : 0$$

であり、ここで

$$(I-a) + (I-b) : (II) = 50 : 50 \sim 100 : 0$$

$$(III) : (IV) = 0 : 100 \sim 100 : 0$$

かつ

$$(I-a) : (I-b) = 1 : 99 \sim 100 : 0$$

であり、絶縁性能の点から、ポリフロロアルキル基含有単官能単量体として、含フッ素モノアクリレート(I-a)又はポリフロロアルキル基を含有する α 、 β -不飽和エチレン性ジカルボン酸又はそのエステルを含有していることが好ましい。

本発明に係る絶縁性材料は光、電子線、放射線エネルギー、さらには熱を与えることにより重合硬化され、所望の絶縁体を形成することができる。重合開始エネルギーとして紫外線のような光を利用する場合には、当業界公知の所謂光重合開始剤を用いることができる。このような光開始剤(V)としては例えばV-1:ベンゾフェノン、V-2:アセトフェノン、V-3:ベンゾイン、V-4

:ベンゾインエチルエーテル、V-5:ベンゾイソプロパチルエーテル、V-6:ベンジルメチルケタール、V-7:アゾビスイソプロチロニトリル、V-8:ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、V-9:2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等と、必要に応じてアミン化合物、又はリン化合物等の光増感剤を添加し、重合をより迅速化することができ、重合硬化の促進及び/又は硬化後の絶縁体の耐熱性、耐光性の向上の点からは、単官能を又は多官能チオール基含有化合物を添加することができる。電子線又は放射線にて重合硬化させる場合には、特に重合開始剤等の添加は特に必要はない。

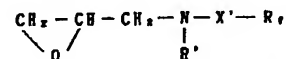
また、重合開始剤として熱を利用する場合、無触媒又はアゾビスイソプロチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ナフテン酸コバルト等の重合開始剤の存在下にて、例えば80~200℃で重合硬化せしめることができる。

本発明者等の知見によれば、絶縁体形成におけ

る作業性、生産性、そして経済性、さらに出来上がった体の性能の観点から、熱で硬化するのに比べれば、紫外線、電子線、そして放射線のいずれかによって絶縁性材料を硬化することが好ましい。この中でも、紫外線によって重合硬化する方法が最も簡便かつ経済的である。

一方、本発明に係る絶縁性材料のうちのカチオン重合系のものは、ポリフロロアルキル基含有モノエポキシ単量体から主として構成され、必要に応じてポリフロロアルキル基を含有しないモノエポキシ単量体やポリエポキシ単量体を使用される。

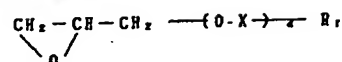
ポリフロロアルキル基含有モノエポキシ単量体(VI)としては、例えば



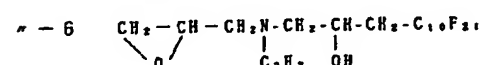
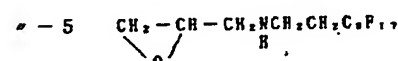
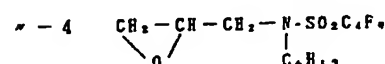
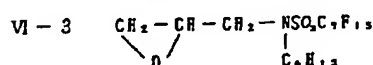
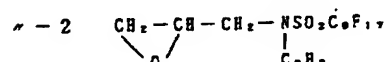
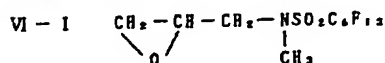
(式中、 R_1 は前記と同じであり、 X' は $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-$ (但し、 n' は1~10である。)、または $-\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2-$ であり、 OH

R' はH又は炭素数1~6のアルキル基である。)

さらに一般式



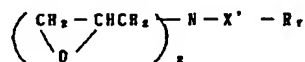
〔式中、 R 、 X は前記と同じ、 d は0又は1である。〕にて表わされる化合物が挙げられる。これらのより具体的な化合物としては次の様なものが挙げられる。



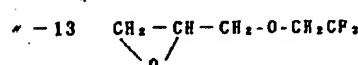
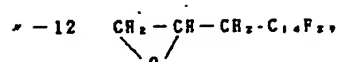
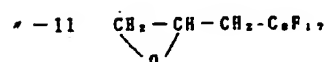
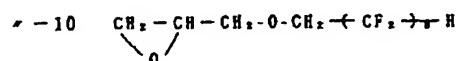
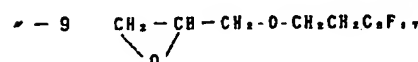
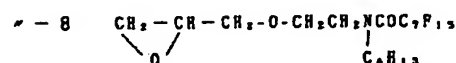
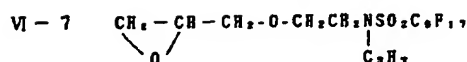
いう。

ポリエポキシ単量体は、ポリフロアルキル基又はポリフロアルキレン基含有ポリエポキシ単量体 (VI) と、ポリフロアルキル基又はポリフロアルキレン基を含有しないポリエポキシ単量体 (IX) とに大別できる。

ポリフロロアルキル基又はポリフロロアルキレン基含有ポリエポキシ単量体 (VI) としては、後記するポリフロロアルキル基又はポリフロロアルキレン基を含有しないポリエポキシ単量体 (IX) におけるグリシジル基を除く構成成分中の水素原子が、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 20 のパーフロロアルキル基又はフッ素化脂肪族基で置換された化合物や、一般式



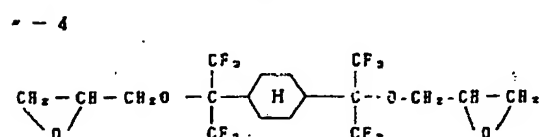
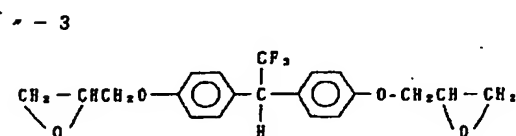
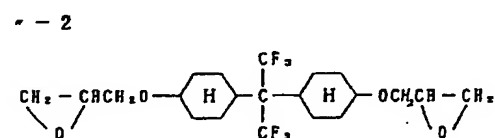
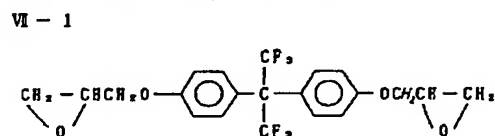
（式中、R、X' は前記と同じである。）にて
 表わされる化合物や、さらに USP 3,720,639 ,
 USP 3,879,430 , USP 4,132,681 , USP

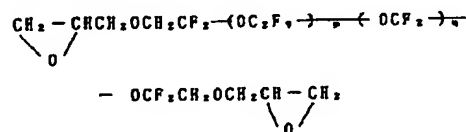
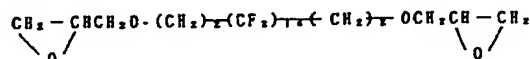
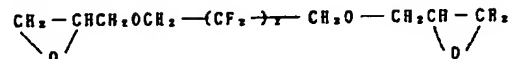
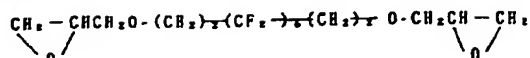
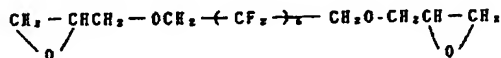
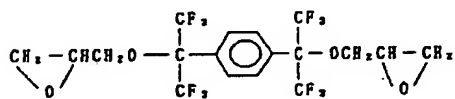
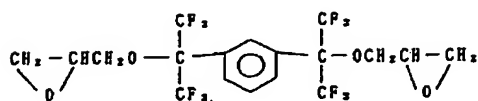
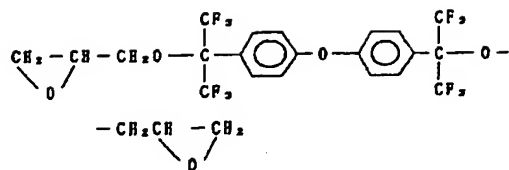


上記ポリフロアルキル基含有モノエポキシ単量体 (VI) に併用できる重合性単量体としては、例えばポリエポキシ単量体が挙げられる。

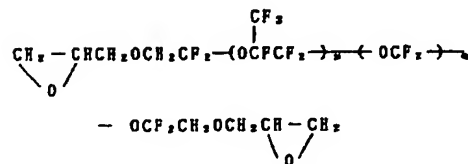
本発明においてポリエポキシ単量体とは、重合性エポキシ基を少なくとも2つ含有する単量体を

4,284,747, U S P 4,356,296 等に記載されたものが挙げられる。これらのより詳細な具体例として、例えば以下の如き化合物が挙げられる。

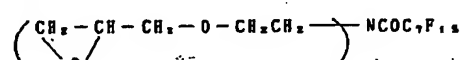
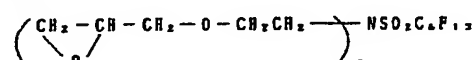
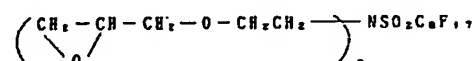
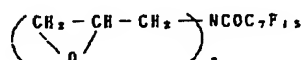
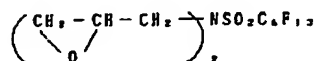
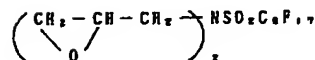
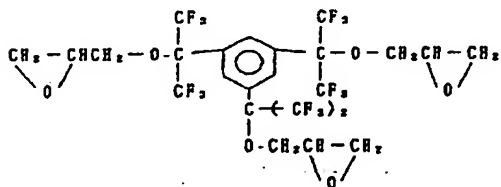
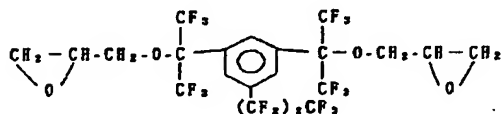




(p, q は $1 \sim 10$ の整数である。)



(p, q は $1 \sim 10$ の整数である.)



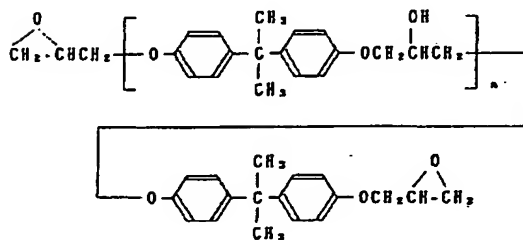
尚、本発明が上記具体例によって何ら限定され

るものでないことは勿論である。

本発明に係る絶縁性材料のカチオン重合性成分として、上記各エポキシ単量体群以外にポリフロロアルキル基又はポリフロロアルキレン基を含有しないモノエポキシ単量体 (VII) 及びポリフロロアルキル基又はポリフロロアルキレン基を含有しないポリエポキシ単量体 (IX) が好適に使用される。

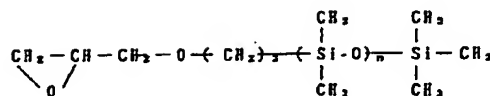
ポリフロロアルキル基を含有しないモノエポキシ単量体 (VII) とは、モノヒドロキシ化合物のグリシジルエーテル化合物と、モノカルボン酸化合物のグリシジルエステル化合物であり、例えばオレフィンオキシド、オクチレンオキシド、ブチルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、スチレンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、*n*-ブチルフェノールグリシジルエーテル、3-ペンタデシルフェニルグリシジルエーテル、シクロヘキセンビニルモノオキシド、 α -ビネンオキシド、*tert*-カルボン酸のグリシジルエステル等及びそれらの混合物、

また、ポリフロロアルキル基又はポリフロロアルキレン基を含有しないポリエポキシ単量体 (IX) としては、例えば以下の様なものを挙げることができる。ビスフェノール A 型エポキシ樹脂としては、一般式

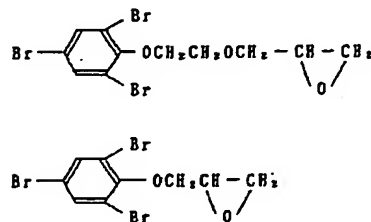


〔式中、*n* は 0 ~ 20 の整数である。〕にて表わされるものがあり、より具体的には、エピクロン 800 (大日本インキ化学工業製)、エピコート 828, 834, 871, 1001, 1004 (シェル化学社製)、DER 331-J, 337-J, 661-J, 654-J, 667-J (ダウケミカル社製) 等が挙げられ、ノボラック型エポキシ樹脂としては、一般式

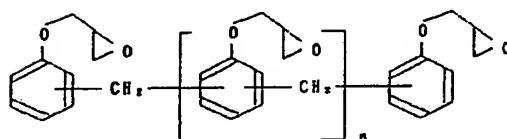
さらに



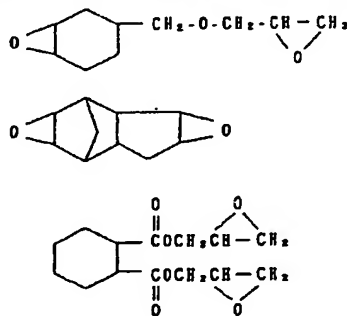
(*n* = 1 ~ 150) の如きシリコン鎖含有エポキシ化合物、

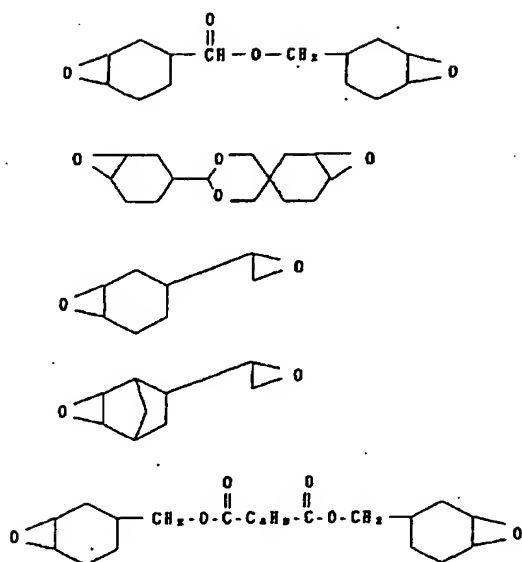


の如き、分子中に臭素を含有するモノエポキシ単量体が挙げられる。



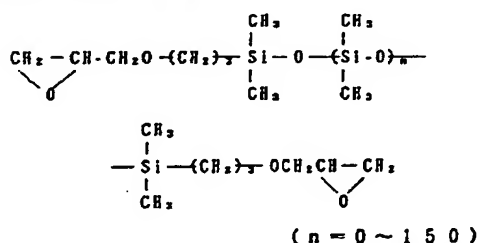
〔式中、*n* は 0 ~ 20 の整数である。〕にて表わされるものがあり、より具体的には、エピコート 152, 154, 172 (シェル化学社製)、アラルグイト EPN 1138 (チバガイギー社製)、BER 431, 438 及び 439 (ダウケミカル社製) 等が挙げられ、脂環式エポキシ樹脂としては例えば、



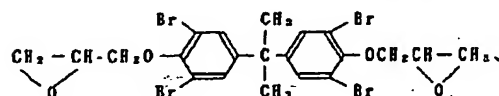


等が挙げられ、商品としては、アライルダイトCY-175、-176、-179、-182、-184、-192（チバガイギー社製）、チッソノックス 090、091、092、

水素添加ジスフェノールAのジグリシジルエーテル、2,2-ジプロメオベンチルグリコールジグリシジルエーテル等であり、さらに複素環式グリシジルアミン樹脂やトリグリシジル-p-アミノフェノールから誘導される樹脂、トリアジンをベースとする樹脂、そしてヒダントインエポキシ樹脂、さらに又一般式



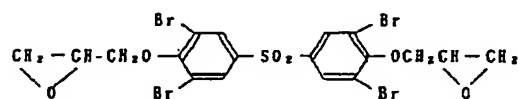
の如きシリコン鎖含有ジエポキシ単量体、



301、313（チッソ製）、CYRACURE 6100、6110、6200、ERL 4090、4617、2256、5411（ユニオンカーバイド社製）等があり、

芳香族多価アルコールから誘導された多価グリシジルエーテルとしては、例えばビスフェノールAのアルキレンオキシドの1~16モル付加体のジグリシジルエーテル、ビスフェノールFのアルキレンオキシドの1~16モル付加体のジグリシジルエーテル、ビスフェノールSのアルキレンオキシドの1~16モル付加体のジグリシジルエーテル等が挙げられ、

脂肪族多価アルコールの多価グリシジルエーテル類としては、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、



の如き臭素を含有するジエポキシ単量体が挙げられる。

尚、本発明が以上の具体例によって何ら限定されるものでないことは勿論である。

本発明のカチオン重合系の絶縁性材料は、必須成分として、ポリフロアルキル基含有モノエポキシ単量体を含有していることが絶縁性能の上で極めて重要である。

本発明のカチオン重合系の絶縁性材料は、例えばポリフロアルキル基含有モノエポキシ単量体とポリエポキシ単量体から構成されるが、絶縁性能の絶対値を考えれば、ポリフロアルキル基含有モノエポキシ単量体とポリフロアルキル基又はポリフロアルキレン基含有ポリエポキシ単量体を必須成分として構成されていることが好ましい。

ポリエポキシ単量体は、本発明に係る絶縁材料

の絶縁性能、硬化性、硬化後の絶縁体の可視性、力学的強度等を付与する目的から重要である。絶縁性能の観点から、本発明に係る絶縁性材料中には、3重量%以上のフッ素原子を含有していることが好ましいのは前記の通りであるが、硬化性、硬化後の絶縁性材料の可視性、力学的強度を勘案すれば、絶縁性材料に占めポリフロロアルキル基含有モノエポキシ単量体(VI)、ポリフロロアルキル基又はポリフロロアルキレン基含有ポリエポキシ単量体(VII)、ポリフロロアルキル基又はポリフロロアルキレン基を含有しないモノエポキシ単量体(VIII)、ポリフロロアルキル基又はポリフロロアルキレン基を含有しないポリエポキシ単量体(IX)の組成割合は重量比で、

$$(VII) + (VI) : (VIII) + (IX) = 0:100 \sim 97:3$$

であり、ここで

$$(VII) + (VIII) : (VI) + (IX) = 0:100 \sim 97:3$$

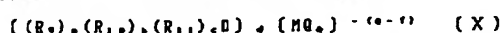
かつ

$$(VIII) : (IX) = 0 : 100 \sim 100 : 0$$

$$(VI) : (VII) = 1 : 99 \sim 100 : 0$$

る元素を含有する芳香族オニウム塩化合物を挙げることができる。

第VIa族又は第Va族に属する元素を含有する芳香族オニウム塩化合物は、一般式



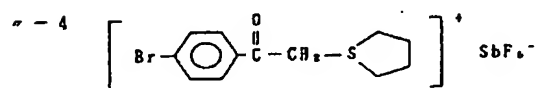
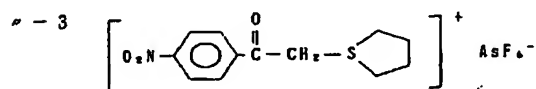
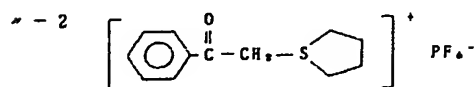
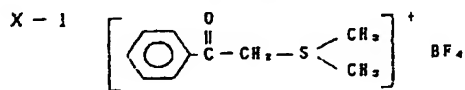
〔式中、 R_0 は一価の有機芳香族基、 R_1 はアルキル基、ジシクロアルキル基及び置換アルキル基から選ばれる一価の有機脂肪族基、 R_2 は脂肪族基及び芳香族基から選ばれる複素環もしくは縮合環構造を構成する多価有機基、Dはイオウ、セレンまたはテルルから選ばれる第VIa族または、窒素、リン、ヒ素、アンチモン及びビスマスから選ばれる第Va族に属する元素、Mは金属又は半金属、Qはハロゲン基をそれぞれ表わし、aはDが第VIa族に属する元素である場合には0～3の整数、Dが第Va族に属する元素である場合には0～4の整数、bは0～2の整数、cは第VIa族に属する元素である場合には0又は1の整数、Dが第Va族に属する元素である場合には0～2の整数、fはMの価数で2～7の整数、eはfよ

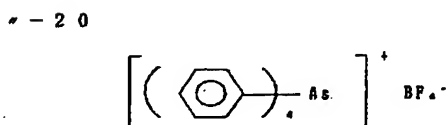
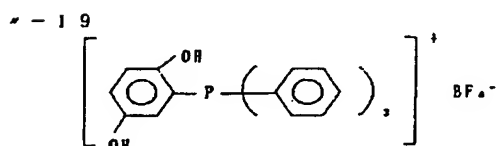
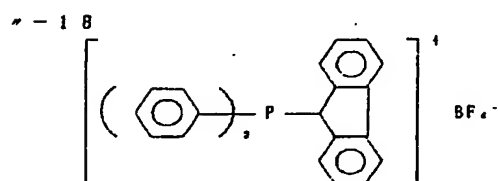
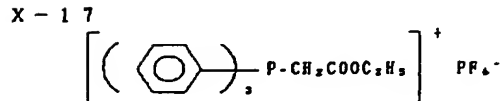
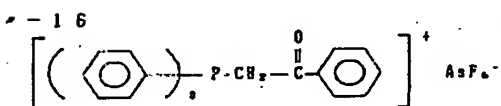
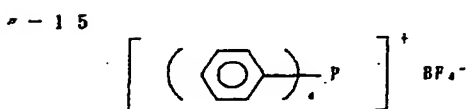
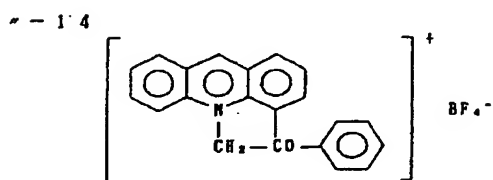
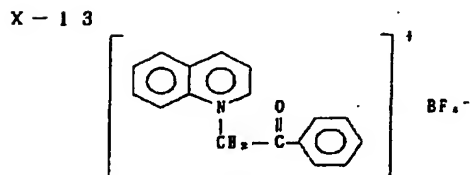
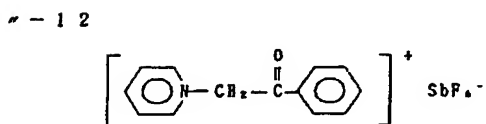
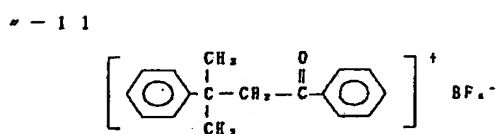
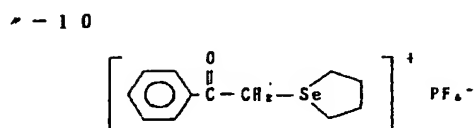
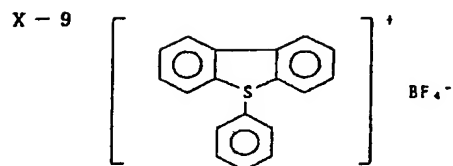
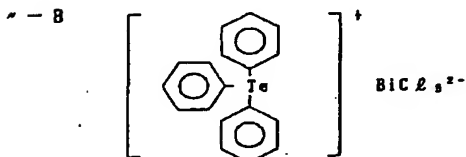
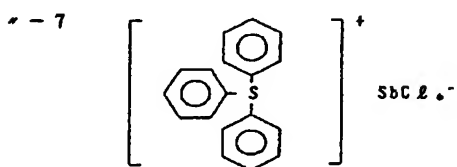
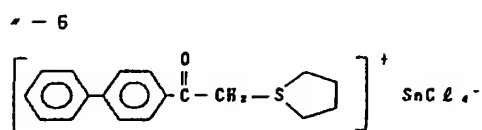
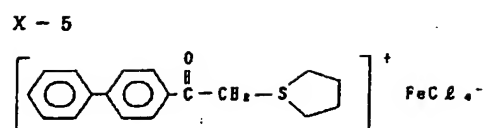
が好ましい。

本発明に係るカチオン重合系の絶縁性材料は、三フッ化ホウ素モノエチレンアミン、三フッ化ホウ素ベンジルアミン、四フッ化ホウ素酸塩、アジピン酸ジヒドラジン等の二塩基酸ヒドラジン、トリエチルアミンボラン等のアルキルボラン、フェニレンジアミン-臭化亜鉛錯体、ジシアンジアミド、p,p'-ジアミノジフェニルメタン、p,p'-ジアミノジフェニルスルホン酸、2-エチル-4-メチルイミダゾール等の硬化剤の併用のもとに、室温又は加熱下で硬化し、所望の絶縁体を形成することができるが、本発明者の知見によれば、当業界でいう光重合開始剤の存在のもとに、紫外線のような光を使用し重合硬化せしめる方法が、熱で硬化する方法に比べて生産性、経済性等の面からも好ましい。

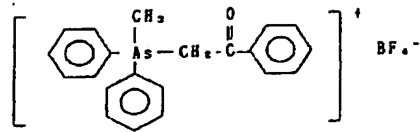
その際、好適な光重合開始剤として、特公昭52-14278号に記載の周期律表第VIa族に属する元素を含む感光性を有する芳香族、オニウム塩化合物、または特公昭52-14279号に記載の第Va族に属す

り大で3以下の整数であり、かつaとbとcとの和は第VIa族に属する元素である場合には3(Xの価数)、Dが第Va族に属する元素である場合には4(Xの価数)、 $d = e - f$ である。)で表わされ、これらに光が当たるとオニウム塩がルイス酸を放出し、これがエポキシ樹脂の重合を開始するという特性を有する。これらの具体例として以下の如き化合物が挙げられる。

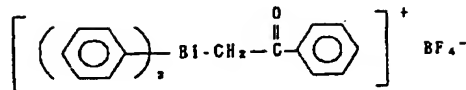




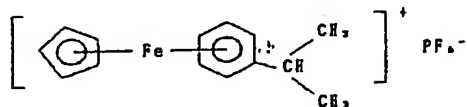
X-21



X-22



これらの他、特公昭63-8153号に記載のアリールジアゾニウム化合物や、J. V. Crivello and J. H. W. Lam, *Macromolecules*, **10** (6), 1307~1315頁(1977)に記載のジアリールヨードニウム塩化合物、そして



粘度調節剤としては、高分子化合物が挙げられる。中でも、合成樹脂がとりわけ好適であり、例えば~~光重合開始剤の形成の際に用いられる~~アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂等の合成樹脂が挙げられ、上記条件を満たしているものはいずれも使用できる。合成樹脂は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、活性エネルギー線硬化性樹脂いずれでもよいことは勿論である。

合成樹脂の具体例としては、ラジカル重合機構またはカチオン重合機構で得られたものが挙げられる。前者の一例は、 α 、 β -不飽和エチレン性単量体の重合体、後者の一例は、エポキシ単量体の重合体であり、更にビニル基含有フッ素化ポリシロキサン、水素原子含有フッ素化シリコン（以上、EP208239）、フルオロアルキルメタクリレート/オルトメチルフェニルマレイニイミド共重合体（特開昭60-235817）、クロロトリフロロエチレン/2,2,3,3-テトラフルオロプロピルビニルエーテル/水酸基含有ビニルエーテル共重合体

の如き鉄-アレン錯体型化合物の様な、光によってルイス酸を発生する化合物も本発明に係るエポキシ樹脂の光重合開始剤として好適に使用される。

本発明に係る絶縁性材料に占める光重合開始剤の割合は、ラジカル重合系又はカチオン重合系を問わず、本発明に係る絶縁性材料100重量部当り0.01~20重量部であり、より好ましくは0.1~10重量部である。光重合開始剤の使用割合が、上記範囲内であると、十分に硬化速度が速くなるため、絶縁体の生産性が良くなり、必要以上に光重合開始剤を用いた場合の様に力学的強度に悪影響を及ぼしにくくなる。

本発明に係る絶縁性材料には更に、絶縁すべき基体との密着性、並びに絶縁基体に塗工する際の作業性を効率価、安定価させる等の観点から、カップリング剤、消泡剤、レベリング剤、着色剤、界面活性剤、可塑剤、表面改質剤、そして粘度調節剤、耐熱性向上の点から抗酸化剤、難燃剤、耐光性向上の点から耐光安定剤等を必要に応じて導入することが可能である。

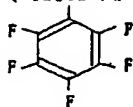
(EP121934)、フッ素化ポリイミド (*Journal of Photopolymer Science and Technology*, **1** (1),

120-121 (1988))、シリコンコーティング材

(*東芝レビュー*, **38** (2), 171-174 (1983))、ポリ(テトラフロロエチレン)、ポリ(フッ化ビニリデン)、ポリ(フッ化ビニリデン/テトラフロロエチレン)、ポリ(テトラフロロエチレン/ヘキサフロロプロピレン)、ポリ(テトラフロロエチレン/プロピレン)、ポリ(エチレン/テトラフロロエチレン)、ポリ(フッ化ビニリデン/ヘキサフロロプロピレン)、ポリ(モノフロロエチレン)、ポリ(トリフロロエチレン)、ポリ(フッ化ビニルエーテル)、ポリ(テトラフロロエチレン/フッ化ビニルエーテル)、ポリ(パーフロロステレン)、サイトップ®(旭硝子製)またはテフロン®AF(デュポン製)の如き、高分子と主鎖にフッ素原子を含有したものや、例えば

$-(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{R}))_n-$ (但し、Rは炭素数1~20のフッ素化アルキル基である。)の如きフッ素化エポ

キシ化合物の重合体や $-(CH_2CH)-$ なる重合



体であっても良い。

合成樹脂としては、特に含フッ素重合体(XI)が好ましい。含フッ素重合体(XI)としては、ラジカル重合機構またはカチオン重合機構で得られたものが挙げられ、前者の一例としては、ポリフロロアルキル基含有モノ α 、 β -不飽和エチレン性単量体を必須成分として得られた重合体が、後者の一例としてはポリフロロアルキル基含有エポキシ単量体を必須成分として得られた重合体が挙げられるが、以下の説明がはん雑になるのをさけるため、前者について詳細に説明する。

本発明者等の知見によれば、前記のポリフロロアルキル基含有モノ α 、 β -不飽和エチレン性単量体、とりわけ含フッ素アクリレート(I)との相溶性の観点から、合成樹脂としては、ポリフロロアルキル基含有 α 、 β -不飽和エチレン性モノ

カルボン酸またはそのエステル化合物、および/またはポリフロロアルキル基含有 α 、 β -不飽和エチレン性ジカルボン酸またはそのエステル化合物の重合体(XI-A)が好ましい。

ポリフロロアルキル基含有 α 、 β -不飽和エチレン性モノカルボン酸またはそのエステル化合物としては、例えば前記含フッ素モノアクリレート(I-A)が挙げられる。

含フッ素 α 、 β -不飽和エチレン性ジカルボン酸またはそのエステル化合物としては、例えば前記 α 、 β -不飽和エチレンジカルボン酸エステル(II)中の、ポリフロロアルキル基を含有するものが挙げられる。

尚、本発明が上記の具体例によって何ら限定されるものではないことは勿論である。

本発明等の知見によれば、含フッ素アクリレート(I)との相溶性、そして原料の入手性、経済性の観点から、本発明に係る含フッ素重合体(XI-A)を構成する単量体としては、含フッ素モノアクリレート(I-a)が特に好ましい。勿論、

含フッ素モノアクリレート(I-a)とポリフロロアルキル基含有 α 、 β -不飽和エチレン性ジカルボン酸またはエステル化合物を併用しても何ら差し支えない。

本発明に係る含フッ素重合体(XI-A)を構成する単量体として、含フッ素モノアクリレート(I-a)そしてポリフロロアルキル基含有 α 、 β -不飽和エチレン性ジカルボン酸またはエステル化合物以外に、含むフッ素重合体(XI-A)の含フッ素アクリレート(I)との相溶性を向上させたり、本発明に係る絶縁性材料を硬化して得た絶縁体の機械的強度及び可塑性を調節する目的から、分子中にポリフロロアルキル基を含有しないモノ α 、 β -不飽和エチレン性単量体を導入することができる。

ポリフロロアルキル基を含有しないモノ α 、 β -不飽和単量体としては、アクリル酸、メタアクリル酸以外に、ポリフロロアルキル基を含有しないモノアクリレート、そしてポリフロロアルキル基を含有しない α 、 β -不飽和エチレン性ジカルボ

ン酸およびそのエステル化合物が挙げられる。

ポリフロロアルキル基を含有しないモノアクリレートとしては、前記モノアクリレート(III)で挙げたものが、ポリフロロアルキル基を含有しない α 、 β -不飽和エチレン性ジカルボン酸又はそのエステル化合物としては、



(式中、 R_{12} および R_{13} は、H、C ℓ 、CNまたはCH $_3$ であり、 R_{12} と R_{13} は同一でも異なっても良い。)にて表わされる化合物や、前記 α 、 β -不飽和エチレン性ジカルボン酸又はそのエステル(II)の内のポリフロロアルキル基を含有しない化合物が挙げられる。

ポリフロロアルキル基を含有しないモノアクリレート、そしてポリフロロアルキル基を含有しない α 、 β -不飽和エチレン性ジカルボン酸およびそのエステル化合物以外のポリフロロアルキル基を含有しないモノ α 、 β -不飽和エチレン性単量体として、前記の希釈モノマーを使用することができる。尚、本発明が上記具体例によって何ら限

定されるものではないことは勿論である。

本発明に係る含フッ素重合体 (XI) として、前記含フッ素重合体 (XI-A) の側鎖および／又は末端に存在する官能基に、直接又は連結基を介して、該官能基と反応し得る官能基含有 α 、 β -不飽和エチレン性単量体を導入して成る重合性 α 、 β -不飽和エチレン性基含有フッ素樹脂も好適に使用される。

含フッ素重合体 (XI-A) において、側鎖に官能基を提供し得る共重合性単量体としては、前記した各種の α 、 β -不飽和単量体の内のエポキシ基含有単量体、水酸基含有単量体、カルボキシル基含有単量体、イソシアナート基含有単量体等が挙げられる。又含フッ素重合体 (XI-A) の末端の官能基は、通常ラジカル重合反応を、連鎖移動剤と称されるメルカプト基含有アルコールまたはメルカプト基含有カルボン酸の共存下で実施することにより導入することができる。

含フッ素重合体 (XI-A) 中の側鎖および／又は末端に存在する官能基と反応し得る官能基含有

α 、 β -不飽和エチレン性単量体としては、エポキシ基含有単量体、水酸基含有単量体、カルボキシル基含有単量体、イソシアナート基含有単量体等が挙げられる。

本発明に係る重合性 α 、 β -不飽和エチレン性基含有フッ素樹脂 (XI-B) は、例えば以下の方法にて合成することができる。

1) 含フッ素重合体 (XI-A) の側鎖および／又は末端の官能基がエポキシ基および／又は水酸基である場合には、該官能基とカルボキシル基含有 α 、 β -不飽和エチレン性単量体とを反応させ、 α 、 β -不飽和エチレン性基を導入する方法。

2) 含フッ素重合体 (XI-A) の側鎖および／又は末端の官能基がカルボキシル基である場合には、該官能基とエポキシ基含有 α 、 β -不飽和エチレン性単量体および／又は水酸基含有 α 、 β -不飽和エチレン性単量体とをエステル化反応させ、 α 、 β -不飽和エチレン性基を導入する方法。

3) 含フッ素重合体 (XI-A) の側鎖および／又は末端の官能基が水酸基である場合には、該官

能基と水酸基含有 α 、 β -不飽和エチレン性単量体とを、ポリイソシアナート化合物を介してウレタン付加反応させ、 α 、 β -不飽和エチレン性基を導入する方法、または該官能基とイソシアナート基含有 α 、 β -不飽和エチレン性単量体とをウレタン付加反応させ、 α 、 β -不飽和エチレン性基を導入する方法。

4) 含フッ素重合体 (XI-A) の側鎖および／又は末端の官能基がイソシアナート基である場合、該官能基と水酸基含有 α 、 β -不飽和エチレン性単量体とをウレタン付加反応させ、 α 、 β -不飽和エチレン性基を導入する方法。

ここでカルボキシル基含有 α 、 β -不飽和エチレン性単量体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-メタクリロイル

オキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、 β -カルボキシエチルアクリレート、 β -カルボキシエチルメタクリレート等が、エポキシ基含有 α 、 β -不飽和エチレン性単量体としては、例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、メタグリシジルアクリレート、メタグリシジルメタクリレート等が、水酸基含有ビニルモノマーとしては、例えばヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、そしてヒドロキシブチルメタクリレート等のジアルコール化合物とアクリル酸又はメタアクリル酸とのモノエステル化合物、カプロラクタム変性アクリレート又はメタクリレート等が、イソシアナート基含有ビニルモノマーとしては、例えば2-イソシアナートエチルアクリレート又はメタクリレート、そして水酸基含有ビニルモノマーとポリイソシアナート化合物とから合成されるウレタン結合含有化合物等が、そしてポリイソシアナート化合物としては分子中に

2個以上のイソシアナート基を有する化合物であり、例えばトリレンジイソシアナート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、キシレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、リシンジイソシアナート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアナート)、メチルシクロヘキサノ-2,4-ジイソシアナート、メチルシクロヘキサノ-2,6-ジイソシアナート、

1,3-(イソシアナートメチル)シクロヘキサノ-イソホロンジイソシアナート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、ジアニシジンジイソシアナート、フェニルジイソシアナート、ハロゲン化フェニルジイソシアナート、メチレンジイソシアナート、ブチレンジイソシアナート、プロピレンジイソシアナート、オクタデシレンジイソシアナート、1,5-ナフタレンジイソシアナート、トリフェニルメタントリイソシアナート、ナフチレンジイソシアナート等が挙げられ、これらのポリイソシアナートの中で、トリレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、そしてリシ

ンジイソシアナートが好ましい。

尚、本発明に係る重合性不飽和結合基含有フッ素樹脂のより詳細な具体例と合成法は例えばGB 2199332に記載されている。

本発明の硬化性絶縁性材料において、必要に応じて用いられる含フッ素重合体(XI)は、本発明の硬化性絶縁性材料を電線導体に高速被覆する際にピンホール等の塗膜欠陥が発生すること無く、基材に塗布し得るに足るレベリング性、粘性、そして塗布適性を奏する上で重要であり、適当な粘度を有していることが好ましい。とりわけ、薄膜絶縁電線用被覆材料として、ピンホール等の欠陥が無く、高速で生産性、経済性良く電線導体を被覆する上で特に重要である。

本発明に係る含フッ素重合体(XI)中のフッ素含有量は特に限定されないが、含フッ素アクリレート(I)との相溶性の観点から0.2重量%以上であり、特に1.0重量%以上であることが好ましい。さらに、含フッ素重合体(XI)がその構成単位として、前記含フッ素モノアクリレート(I-

a)を含有していると、含フッ素アクリレート(I)との相溶性が向上し、さらにレベリング性や基材との密着性が向上することから、含フッ素重合体(XI)を構成するフッ素単量体としては、含フッ素モノアクリレート(I-a)が好ましい。

本発明に係る絶縁性材料中の、含フッ素重合体(XI)、含フッ素モノアクリレートと含フッ素多官能アクリレートの合計(I)、ポリフロアルキル基を含有しないモノアクリレート(III)、そしてポリフロアルキル基を含有しない多官能アクリレート(IV)の組成割合は、所望の粘度、硬化後の力学的物性等に合わせて任意に選択できるが、硬化性、硬化後の絶縁材料の可視性そして本発明で目的とする高度の絶縁性能の観点から、重量比で、

$$(XI) : (I) + (III) + (IV) \\ = 0.01 : 99.99 \sim 10000 : 1$$

$$(XI) + (I) : (III) + (IV) \\ = 1 : 99 \sim 1000 : 0$$

$$(XI) : (I) = 0.01 : 99.99 \sim 10000 : 1$$

が好ましい。

本発明に係る含フッ素重合体(XI)は、当業界公知の重合方法、例えばラジカル重合、アニオン重合等の方法にて、熱、光、電子線、放射線等を重合開始エネルギーとして製造されるが、工業的には熱及び/または光を重合開始エネルギーとするラジカル重合が好ましい。これらの重合方法による重合形態としては、塊状重合、溶液重合、乳化重合のいずれをも採ることができる。重合開始エネルギーとして熱を利用する場合、無触媒の又はアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ヒープチルパーオキシド-2-エチルヘキサノエート、メチルエチルケトンパーオキシド-ナフテン酸コバルト等の重合開始剤、紫外線のような光を利用する場合には、当業界公知の所謂光重合開始剤(例えば、前述のV-1~11に示す化合物等)と必要に応じてアミン化合物、またはリン化合物等の光増感剤を添加し、重合をより迅速化することができる。また、これらのラジカル重合において、必要に応じてラウリルメルカプ

タン、チオグリコール酸オクチル、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $C_8F_{17}CH_2CH_2SH$ 等のメルカプト基含有連鎖移動剤を併用することにより、含フッ素重合体(I)の重合度を調節することができる。電子線または放射線によって重合を行う場合、特に重合開始剤等の添加は要しない。また、溶液重合によって含フッ素重合体(XI)を得る場合、溶剤としては、重合反応に悪影響を及ぼさないものであれば制限なく使用できる。

本発明に係る絶縁性材料において、含フッ素系重合体(XI)の構成単量体であるフッ素系単量体および非フッ素系単量体が、含フッ素モノアクリレート(I-a)やポリフロロアルキル基を含有しないモノアクリレート(II)とそれぞれ等しい場合には、含フッ素重合体(XI)の重合を、未反応のフッ素系単量体および非フッ素系単量体が残存している段階で停止し、然る後に、必要に応じて所定量の含フッ素多官能アクリレート(I-b)及び/又はポリフロロアルキル基を含有しない多官能アクリレート(IV)を添加混合することによ

り、本発明の樹脂組成物を隨便に得ることができる。

カップリング剤としては、例えばシラン系、チタン系、ジルコ-アルミネート系が挙げられ、これらの中でジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルビニルメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルメチルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等のシラン系が特に好ましい。

用いる消泡剤、レベリング剤、界面活性剤、表面改質剤としては、フッ素系のものが好ましい。

抗酸化剤としては、例えば、イオン系、リン系、ヒンダードフェノール系等があるが、これらの中でもチオール基を含有するものやヒンダードフェノール系のものが特に好ましい。

難燃剤としては、例えばブロム系の難燃剤、亜鉛化合物、アンチモン系化合物、リン系化合物、あるいはこれらの2種以上を併用したものが挙げられる。

ブロム系難燃剤としては、デカブロムジフェニルオキシド、ヘキサブロモベンゼン、ヘキブロモシクロデカン、ドデカクロペンタシクロオクタデカ7,15ジエン、テトラブロモビスフェノールA、トリブロモフェノール、テトラブロモ無水フタル酸、ジブロモネオペンチルグリコール等が挙げられる。

亜鉛化合物としては、例えば $3ZnO \cdot 2B_2O_3 \cdot 3H_2O$ 、 $3ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ 等の硼酸、亜鉛化合物、 $ZnO \cdot ZnMoO_4$ 、 $CaO \cdot ZnMoO_4$ 等のモリブデン亜鉛化合物類、 $Zn_2(P_2O_7)_2 \cdot 4H_2O$ 、 ZnO と MgO の複合生成物、 ZnO 、 $ZnCO_3$ 等が挙げられる。

アンチモン酸化合物としては、例えば三酸化アンチモン等が挙げられる。

また、本発明に係る絶縁性材料の可塑化やそれから得られる絶縁体の絶縁性能の調節等の目的から、前記以外の添加剤として、非重合性のフッ素化合物、例えば $HO-(CH_2)_r-CF_2$ (rは1~4の整数であり、sは1~20の整数である。)の如きフッ素化アルコール、

$HOOC-(CH_2)_t-CF_2$ (tは0または1~4の整数であり、uは1~20の整数である。)の如きフッ素化カルボン酸、通称フッ素オイルと称されるフッ素化ポリエーテル、または $N(C_2F_5)_3$ 、パーフロロデカリン、 $C_8F_{17}OC_2F_5$ 、 $C_8F_{17}O$ の如き、通称フッ素不活性液体と称される化合物を使用できる。

また、本発明に係る絶縁性材料に対しては、その粘度、塗布性等を制御する目的から必要に応じて溶剤を添加することができる。溶剤としては、重合反応性に悪影響を及ぼさなければ特に制限はないが、例えばメタノール、エタノール、イソブ

ロビルアルコール等のアルコール系、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系、クロロホルム、シクロロエタン、四塩化炭素等の塩素系、そしてベンゾトリフロライド、クロルベンゾトリフロライド、 m -キシレンヘキサフロライド、テトラクロロジフロエタン、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフロエタン、トリクロロモノフロロメタン等の低沸点溶剤が作業性の点から好ましい。尚、この様に溶剤を含む場合には重合硬化を開始する前に、常温、又は必要に応じて加熱や減圧により脱溶剤させる工程が必要となる。溶剤を加熱除去する場合、モノマー等の加熱重合を来たさない様に温度制御する必要がある。

また上記以外の粘度調節用、また絶縁性能のコントロール用添加剤としては、例えばアクリル系樹脂、フッ素系樹脂、ポリエチレン等のオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリサルホン系

樹脂、シリコン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、アルキッド系樹脂、メラミン系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリイミン系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、尿素系樹脂等が挙げられる。

着色剤としては、例えば有機顔料、無機顔料、そして有機染料等が挙げられる。

さらに絶縁性能の向上や経済性の観点から、例えばカーボンシリカ無水シリカ、石英、ガラス、岩石、セラミックス、ジルコン炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、^(水酸化アルミニウム)酸化チタン、酸化アンチモン、ケイ酸カルシウム、単価ケイ素、窒化ホウ素、二硫化モリブデン、さらに、マイカ、クレー、カオリン、タルク、アスベスト等の粉状、粒子状の物質を添加することができる。

本発明に係る絶縁性材料を基材に塗布する方法としては、当業界公知の種々の方法、例えば、刷毛塗り、アプリケーション、パーコーター、ローラーブラシ、又はロールコーター等による塗布法、

エアースプレー又はエアレススプレー塗装機等によるスプレー塗布法、シャワーコーター又はカーテンフローコーター等による流し塗り法（フローコート）、浸漬法、キャストリング法、そしてスピナーコーティング法等を用いることができ、基材の材質、形状又は用途等に応じて適宜使い分けることが望ましい。

特に、電線導体に本発明の絶縁性材料を塗布し、絶縁電線を製造する場合には、好ましくは、該絶縁性材料を含む貯槽に電線導体を連続的に浸漬して引き上げ、必要に応じて溶剤を除去し、活性エネルギー線を照射して絶縁化された樹脂被覆層を形成する方法、または本発明に係る絶縁性材料を連続的に供給できる口金に電線導体を通して連続塗布し、必要に応じて溶剤を除去した後、活性エネルギー線を照射して絶縁化された樹脂被覆層を形成する方法等が使用できる。

本発明に係る絶縁性材料で被覆することのできる導体は、特に限定される従来の電線導体が全て使用でき、例えば金線、銅線、ニッケル、銀、錫、

鉛等をメッキした銅線、銀線、ニッケル線、電熱用合金線、電気抵抗用合金線、鉄線そしてエナメル線等が使用できる。またその形状としては、例えば丸線、平角線、異形線、捻線等がある。

本発明に係る絶縁性材料の導体への塗工膜厚は、必要とする絶縁性の程度および経済性によっても異なるが、該絶縁性材料の硬化物が通常 $50\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $15\sim 50\mu\text{m}$ となる塗工膜厚が好ましい。 $50\mu\text{m}$ 以下となる様に該絶縁性材料の硬化物で被覆された電線は、緻密な配線が必要とされるコンピューター用電線としては特に好適である。

本発明の絶縁性材料を活性エネルギー線により重合硬化する場合、当業界公知の、殺菌灯、紫外線用蛍光灯、カーボンアーク、キセノンランプ、複写用高圧水銀灯、中圧又は高圧水銀灯、超高圧水銀灯、無電極ランプ、メタルハライドランプ、自然光等を光源とする紫外線、又は走査型、カーテン型電子線加速路による電子線等を使用することができ、厚みが $5\mu\text{m}$ 以下の塗布層の紫外線硬

化の場合、重合の効率化の点で、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下で照射することが好ましい。

本発明に係る絶縁性材料は、電子機器、電気機器等に何ら制限なく使用できるが、フッ素原子を含有することを必須とすることから、その量を変えて絶縁体自体の屈折率を調節することもできるという特徴を有する。従って、屈折率の最適化が要求される、光センサー、光IC、光LSI、その他絶縁性能を必要とする光学部品の封止剤やポッティング剤そして接着剤として好適に使用できる。又電子回路基板、LSI、IC、リレー等の、耐透湿性をも要求する電子部品の封止剤、ポッティング剤、接着剤としても好適に使用できる。

(実施例)

次に、本発明の具体的実施例について説明するが、斯かる説明によって本発明が何ら限定されるものではないことは勿論である。文中の「部」は重量基準である。

以後、化合物の略号は全て前出の化合物を示すものとする。また略号のAはアクリレート化合物

Mはメタクリレート化合物、CLは α -クロルアクリレート化合物、CNは α -シアノアクリレート化合物であることを示す。

合成例1 (共重合体の合成)

冷却コンデンサー、温度計、攪拌機を備えた500ml 4つ口丸底フラスコに、I-a-1 180g、II-2 10g、n-ブチルアクリレート10g、そしてアゾビスイソブチロニトリル(以後AIBNと称す。)1gを秤取し、N₂ガス雰囲気下、70℃で30分間攪拌した。熱時粘稠な塊状重合物を系外に取り出した。

GPCから求めた分子量はスチレン換算で $\overline{M}_n = 45$ 万であった。フッ素原子含有量は56.1%であった。

合成例2 (同上)

I-a-47/II-13 (m=8) / イソボルニルアクリレート = 60/20/20 (重量比) とした以外は合成例1と同様にして合成した結果、この共重合体のGPCから求めたスチレン換算分子量は $\overline{M}_n = 32$ 万であった。

合成例3 (同上)

冷却コンデンサー、温度計及び攪拌機を備えた500ml 4つ口丸底フラスコに、I-a-1 60g、アダマンチルアクリレート5g、n-ブチルアクリレート5g、チオグリコール酸オクチル0.02g、AIBN 0.3g及び1,1,1-トリクロルエタン230gを秤取し、N₂ガス雰囲気下、80℃で10時間反応した。溶剤を減圧下で留去し、目的とする重合物を得た。

GPCから求めた分子量は、スチレン換算で $\overline{M}_n = 32$ 万であった。

合成例4 (同上)

攪拌機を備えた500mlのガラス製円筒フラスコに、I-a-1 372g、シクロヘキシルアクリレート28g及び開始剤V-9 0.7gを秤取し、60℃で攪拌しながら高圧水銀灯80W/cm²灯を側面から照射しながら、10秒間反応した。この操作により、粘度8,600cps/25℃の粘稠な反応生成物を得た。反応生成物中の、重合体のGPCによる分子量は11万であり、残存未反応

モノマーの割合は、全重量中の76%であった。また重合体の共重合組成比は、仕込みモノマー比と一致していることが、NMRより確認された。

合成例5, 6 (同上)

合成例4と同様にして合成した反応物の粘度と重合体の分子量、そして残存未反応モノマーの割合を第1表にまとめて示す。

表 1 表

合成例	重 合 組 成 (%)	粘 度 (cps/25℃)	残存未反応 モノマー量 (%)	分子重量 メチレン 計算
5	1-a-52 / イソボルニルメタクリレート 20 / 70	9.400	70	18
6	1-a-35 / 1-a-33 / 1-a-31 / t-ブチルアクリレート 20 / 40 / 32 / 8	8.100	69	41

合成例 7 (同上)

冷却コンデンサー、攪拌機を備えた、2 l の 4 ツ口丸底フラスコに、メチルイソブチルケトン 120 g、メタキシレンヘキサフロライド 120 g を秤取し、110℃に昇温してから、1-a-1 340 g、グリシジルメタクリレート 60 g 及び t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 12 g の混合物を滴下ロートを用いて 3 時間かけて滴下し、さらに 1 時間反応した。次いで、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 2 g 及びメチルイソブチルケトン 26 g の均一混合物を 1 時間かけて滴下し、さらに 7 時間反応して、分子重量 $\overline{Mn} = 15,000$ の共重合体を得た。これにハイドロキノン 0.2 g、トリエチルアミン 2 g 及びアクリル酸 3.2 g を加え、110℃で 5 時間反応することにより、 $\overline{Mn} = 16,000$ 、不飽和度 1.0 の、側鎖にアクリロイル基を含有する含フッ素樹脂を得た。この樹脂溶液の溶剤を 40℃で減圧留去し、固形分 100% の含フッ素樹脂を得た。
<実施例 1 ~ 38>

〔電気的特性の評価〕

絶縁破壊電圧、体積固有抵抗率、及び誘電率はそれぞれ ASTM D149、D257 の方法に従って測定した。供試サンプルは、各具体例に記載の絶縁性材料を 120 W / cm 高圧水銀灯 1 灯集光型を用いて照射硬化し、赤外分光器にて炭素-炭素二重結合の消滅を確認した上で作成した。

本発明に係る絶縁性材料の電気的性質を第 2 表に示した。

尚、本発明に係る絶縁性材料を熱で硬化したところ、活性エネルギー線で硬化したものと同様な電気的性質を示した。しかしながら、熱で硬化するのに比べて活性エネルギー線で硬化するほうが、作業性、生産性、経済性のいずれの点においても優っていた。

<比較例 1 ~ 12>

比較例 7 にて従来から用いられているポリテトラフロロエチレン及び比較例 1 ~ 6 及び 8 ~ 12 の供試サンプルを用いた以外は上記実施例と同様な方法にて行った比較例も第 2 表にまとめて示した。

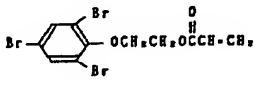
第 2 表

実施例	絶 縁 性 材 料 (部)	電 気 的 性 質		
		絶縁破壊電圧 (kV/mm)	体積固有抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	誘電率
1	I-a-35	31	2.0×10^{11}	2.0
	IV-17 (A)			
	γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン			
	V-9			
2	I-a-35	30	1.8×10^{11}	2.0
	IV-17 (A)			
	V-9			
3	I-a-35	27	7.9×10^{10}	2.4
	IV-17 (A)			
	V-9			
4	I-a-35	23	9.5×10^{10}	2.5
	IV-17 (A)			
	V-9			
5	I-a-35	40	4.4×10^{11}	2.3
	I-b-2			
	V-9			

第 2 表 (つづき)

実施例	絶 縁 性 材 料 (部)	電 気 的 性 質		
		絶縁破壊電圧 (kV/mm)	体積固有抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	誘電率
6	I-a-1	43	6.5×10^{11}	2.1
	I-b-1			
	V-9			
7	I-a-1	23	5.5×10^{10}	2.3
	IV-17 (A)			
	V-9			
8	I-a-1	32	6.9×10^{10}	2.2
	IV-17 (A)			
	V-9			
9	I-a-1	34	1.2×10^{11}	2.0
	IV-17 (A)			
	V-9			
10	I-a-1	35	9.7×10^{10}	2.0
	イソボルニルアクリレート			
	IV-17 (A)			
	V-9			

第 2 表 (つづき)

実施例	絶 縁 性 材 料 (部)	電 気 的 性 質		
		絶縁破壊電圧 (kV/mm)	体積固有抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	誘 電 率
11	I-a-1	29	2.7×10^{11}	2.0
	2-エチルヘキシルアクリレート			
	V-9			
12	I-a-1	33	1.2×10^{11}	2.0
	II-13 (m=8)			
	IV-17			
	V-9			
13	I-a-1	34	1.7×10^{11}	2.1
				
	IV-17			
	V-9			
14	I-a-1	28	9.3×10^{11}	1.9
	I-a-22			
	IV-17 (A)			
	V-9			

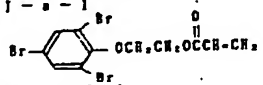
第 2 表 (つづき)

実施例	絶 縁 性 材 料 (部)	電 気 的 性 質		
		絶縁破壊電圧 (kV/mm)	体積固有抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	誘 電 率
15	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CF}_3$	30	8.4×10^{11}	2.1
	I-a-5			
	IV-20 (A)			
	V-8			
16	I-a-1	38	2.0×10^{11}	2.3
	イソボルニルアクリレート			
	IV-17 (A)			
	平均粒子径 1 μm のマイカ粉			
17	I-a-1	28	7.6×10^{11}	2.4
	I-a-47			
	IV-9 (A)			
	V-9			
18	V-9	38	5.5×10^{11}	2.2
	1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル			
	X-2			

第 2 表 (つづき)

実施例	絶 縁 性 材 料 (部)	電 気 的 性 質		
		絶縁破壊電圧 (kV/mm)	体積固有抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	誘電率
19	VI-11	36	7.0×10^{14}	2.1
	1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル			
	X-2			
20	VI-11	39	3.9×10^{14}	2.4
	VII-8			
	X-21			
21	VI-1	38	8.7×10^{14}	2.4
	VI-2			
	X-2			
23	VI-1	31	1.0×10^{14}	2.2
	VI-13			
	X-2			
24	VI-4	34	3.8×10^{14}	2.1
	VI-6			
	X-2			

第 2 表 (つづき)

実施例	絶 縁 性 材 料 (部)	電 気 的 性 質		
		絶縁破壊電圧 (kV/mm)	体積固有抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	誘電率
25	VI-11	38	7.0×10^{14}	2.1
	1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル			
	平均粒子径 $2.0 \mu\text{m}$ のマイカ			
	X-2			
26	合成例1の化合物	36	7.3×10^{14}	2.2
	I-a-1			
	IV-17 (A)			
	V-5			
27	合成例1の化合物	47	7.7×10^{14}	2.0
	I-a-23			
	IV-9 (A)			
	V-9			
28	合成例2の化合物	36	2.6×10^{14}	2.0
	I-a-1			
				
	IV-17 (A)			

第 2 表 (つづき)

実施例	絶 縁 性 材 料 (部)	電 気 的 性 質		
		絶縁破壊電圧 (kV/mm)	体積固有抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	誘電率
29	合成例3の化合物	3.5	1.0×10^{11}	2.0
	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CF}_3$			
	I-a-5			
	IV-20 (A)			
	V-8			
30	合成例4の反応生成物	3.7	1.6×10^{11}	2.1
	IV-17 (A)			
	V-9			
31	合成例5の反応生成物	2.9	1.0×10^{11}	2.0
	フェノキシエチルアクリレート			
	IV-8 (A) (平均分子量 200)			
	V-9			
32	合成例6の反応生成物	2.9	1.8×10^{11}	2.1
	IV-17 (A)			
	V-9			

第 2 表 (つづき)

実施例	絶 縁 性 材 料 (部)	電 気 的 性 質		
		絶縁破壊電圧 (kV/mm)	体積固有抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	誘電率
33	合成例7の反応生成物	2.2	5.0×10^{11}	2.1
	I-a-1			
	I-a-28			
	V-9			
34	合成例7の反応生成物	3.1	9.0×10^{11}	2.2
	I-a-1			
	I-a-47			
	IV-9 (A)			
	V-9			
35	ポリフッ化ビニリデン (分子量 10,000)	3.2	2.27×10^{11}	2.0
	I-a-1			
	I-a-22			
	IV-17 (A)			
	V-9			


第 2 表 (つづき)

実施例	絶 縁 性 材 料 (部)	電 気 的 性 質		
		絶縁破壊電圧 (kV/mm)	体積固有抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	誘電率
36	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}-\left(\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}\right)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{OOCOR}-\text{CH}_2$ $\text{I}-\text{a}-1$ $\text{V}-9$	33	1.5×10^{11}	2.2
37	$\text{CH}_2=\text{CHCOOR}'\text{HCOOCH}_2\text{CF}_3\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCOR}'\text{OOCCH}_2-\text{CH}_2$ $\text{I}-\text{a}-15$ $\text{V}-9$	35	7.8×10^{11}	2.4
38	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-\left(\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}\right)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$ $\text{VI}-1$ $\text{X}-2$	28	2.0×10^{11}	2.3

第 2 表 (つづき)

比較例	絶 縁 性 材 料 (部)	電 気 的 性 質		
		絶縁破壊電圧 (kV/mm)	体積固有抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	誘電率
1 (実施例2 の対応)	$\text{n-C}_{17}\text{H}_{35}\text{OOCCH}_2\text{CH}_2$ $\text{IV}-17(\text{A})$ $\text{V}-9$	12	7.3×10^{11}	3.9
2 (実施例1 の対応)	$\text{n-C}_{17}\text{H}_{35}\text{OOCCH}_2\text{CH}_2$ $\text{IV}-17(\text{A})$ $\gamma\text{-メルカプトプロピルトリメトキシシラン}$ $\text{V}-3$	13	6.6×10^{11}	3.8
3 (実施例8 の対応)	n-デシルアクリレート $\text{IV}-17(\text{A})$ $\text{V}-9$	15	1.1×10^{11}	3.6
4 (実施例10 の対応)	n-デシルアクリレート イソボニルアクリレート $\text{IV}-17(\text{A})$ $\text{V}-9$	14	7.0×10^{11}	3.7

第 2 変 (つづき)

比較例	絶縁性材料 (部)	電 気 的 性 質		
		絶縁破壊電圧 (kV/mm)	体積固有抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	誘電率
5 (実施例13) の対応)	n-デシルアクリレート 70.0	13	6.3×10^{12}	3.7
	 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCH}_2\text{CH}_2$ 18.0			
	N-17 10.0			
	V-9 2.0			
6 (実施例18) の対応)	n-デシルアルコールグリシジルエーテル 80.0	13	1.8×10^{12}	3.5
	1,6-ヘキサジオールグリシジルエーテル 17.0			
	X-2 3.0			
7	ポリテトラフルオロエチレン	20	1.0×10^{12}	2.1
8	I-b-2 98.0	20	5.0×10^{12}	2.9
	V-9 2.0			
9	I-b-1 96.0	21	7.8×10^{12}	3.0
	V-9 5.0			

第 2 表 (つづき)

[illegible]

<実施例39～75、比較例13～21>

(絶縁被覆電線作製法)

前記実施例1～39に示した絶縁性材料を、外径0.900mmのニッケルメッキ銅丸線を通したコートダイに供給して、該ニッケルメッキ銅丸線に塗布した後、出力120W/cmのメタルハライドランプ2灯を備えた紫外線硬化炉を通過させ、外径0.980mmの被覆電線を得た。

比較例7に示した熱溶融型フッ素樹脂の被覆電線は、フッ素系樹脂を次に示す温度及び径を有する押出機に導入し、外径0.900mmの前記導体に外径0.980mmになる様に押し出し被覆して得た。

パレル帯域1の温度260℃、パレル帯域2の温度270℃、パレル帯域3の温度300℃、ヘッドの温度320℃、ダイ部の温度320℃、49mm L/D=20。

上記条件からも明らかな様に、熱溶融型フッ素樹脂は熔融温度が高く、本発明の絶縁性材料を活性エネルギー熱硬化する場合に比べて、作業性、生産性、経済性、のいずれの点においても劣って

いた。

尚、第3表中、絶縁性材料の欄の番号は、第2表中の実施例の番号に相当する樹脂組成を示している。又、ラインスピードは樹脂被覆電線一本当りの生産速度(線引き塗工速度)を示す。さらに樹脂被覆電線の外観はJIS C2358に従い、またピンホール判定はJIS C3203に従った。

第 3 表

実施例	絶縁性材料	ラインスピード (m/分)	外観	ピンホール
39	実施例1品	20	良	無
40	" 1 "	150	"	"
41	" 1 "	250	"	"
42	" 2 "	200	"	"
43	" 3 "	200	"	"
44	" 4 "	200	"	"
45	" 5 "	200	"	"
46	" 6 "	200	"	"
47	" 7 "	200	"	"
48	" 8 "	200	"	"
49	" 9 "	200	"	"
50	" 10 "	200	"	"
51	" 11 "	200	"	"
52	" 12 "	200	"	"
53	" 13 "	200	"	"
54	" 14 "	200	"	"
55	" 15 "	200	"	"

第 3 表 (つづき)

実施例	絶縁性材料	ラインスピード (m/分)	外観	ピンホール
56	実施例17品	250	良	無
57	" 18 "	150	"	"
58	" 19 "	150	"	"
59	" 20 "	100	"	"
60	" 23 "	150	"	"
61	" 24 "	150	"	"
62	" 25 "	150	"	"
63	" 26 "	300	"	"
64	" 27 "	"	"	"
65	" 28 "	"	"	"
66	" 29 "	"	"	"
67	" 30 "	"	"	"
68	" 31 "	"	"	"
69	" 32 "	"	"	"
70	" 33 "	"	"	"
71	" 34 "	"	"	"
72	" 35 "	"	"	"

第 3 表 (つづき)

実施例	絶縁性材料	ラインスピード (#/分)	外観	ピンホール
73	実施例 36 品	100	良	無
74	" 37 "	"	"	"
75	" 38 "	"	"	"
比較例				
13	比較例 2 品	150	不良	多数
14	" 6 "	80	"	"
15	ポリテトラフロ ロエチレン	5	"	"
16	テトラフロロエ チレン・プロピ レン共重合体	5	良	無
17	"	10	不良	多数
18	比較例 10 品	100	"	"
19	" 10 "	80	"	"
20	" 11 "	100	"	"
21	" 12 "	100	"	"

<実施例 76>

実施例 31 の絶縁性材料 (硬化後の、1mm 厚のチップの光透過率は 92% (850nm)、屈折率 $n_D^{25} = 1.465$) をガラス基材に担持された光 IC チップにポッティングし、80W/cm 高圧水銀灯 1 灯にて 2 秒照射し、硬化した。ポッティングされた光 IC チップを印加電圧 20V 下に、70℃×95%RH の恒温恒湿槽に 1,000 時間保持したが、ポッティング部の浮き剥がれは無く、又回路上に腐蝕も全く観測されなかった。さらに、光 IC チップとしての性能も、従来のポッティング剤にて封止された光 IC チップよりも格段に優れていた。(発明の効果)

本発明の硬化性絶縁性材料は、ポリフロロアルキル基含有モノ(メタ)アクリレートモノマー又はポリフロロアルキル基含有モノエボキサイドモノマーを含有しているので、従来の硬化性絶縁性材料の硬化物に比べて絶縁性能が著しく優れている。

従って本発明の絶縁性材料は絶縁被覆電線、絶

縁封止材、電絶積層板用材料として好適である。

代理人 弁理士 高橋 勝利

第1頁の続き

⑤Int. Cl.⁸

C 09 D 4/02

H 01 B 3/44

7/02

13/16

// C 07 C 69/653

255/23

311/09

識別記号

PDS

C

F

Z

庁内整理番号

7242-4J

9059-5G

8936-5G

7244-5G

6516-4H

6516-4H

8217-4H